



**POLITECHNIKA
BYDGOSKA**

Wydział Rolnictwa i Biotechnologii

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Adrianna Grobelna

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

***PHYSICOCHEMICAL 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

Wydział Rolnictwa i Biotechnologii

Katedra Biogeochemii i Gleboznawstwa

Pracownia Gleboznawstwa i Biochemii

Bydgoszcz, 2023

*Składam serdeczne podziękowania
Pani dr hab. inż. Hannie Jaworskiej
za cierpliwość, wyrozumiałość oraz cenne uwagi
w trakcie przygotowania pracy doktorskiej*

SPIS TREŚCI

| | |
|--|----|
| 1. WSTĘP I CEL BADAŃ..... | 9 |
| 2. PRZEGLĄD LITERATURY | 12 |
| 2.1. HISTORIA ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH „ZACHEM” W BYDGOSZCZY | 12 |
| 2.2. CHARAKTERYSTYKA OGNISK ZANIECZYSZCZEŃ NA TERENIE DAWNYCH ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH „ZACHEM” W BYDGOSZCZY | 16 |
| 2.2.1. Składowisko odpadów „Zielona” | 20 |
| 2.2.2. Składowisko odpadów „Lisia” | 25 |
| 2.2.3. Składowisko odpadów po produkcji epichlorohydryny | 28 |
| 2.2.4. Składowisko szlamu anilinowego | 28 |
| 2.2.5. Pozostałe ogniska zanieczyszczeń..... | 29 |
| 2.3. METALE CIĘŻKIE W GLEBACH POPRZEMYSŁOWYCH..... | 29 |
| 2.4. OCENA ZANIECZYSZCZENIA GLEB..... | 32 |
| 3. MATERIAŁY I METODYKA | 38 |
| 3.1. LOKALIZACJA TERENU BADAŃ..... | 38 |
| 3.2. MATERIAŁ BADAWCZY | 40 |
| 3.3. METODYKA BADAŃ..... | 43 |
| 3.3.1. Morfologia i systematyka profili glebowych..... | 43 |
| 3.3.2. Oznaczenie składu granulometrycznego próbek glebowych..... | 44 |
| 3.3.3. Oznaczenie odczynu w próbkach glebowych..... | 44 |
| 3.3.4. Oznaczenie przewodności elektrolitycznej w próbkach glebowych | 44 |
| 3.3.5. Określenie kwasowości hydrolitycznej metodą Kappena | 45 |
| 3.3.6. Określenie zawartości kationów wymiennych (Ca, Mg, K, Na) | 46 |
| 3.3.7. Oznaczanie zawartości węgla ogólnego i azotu ogółem w próbkach glebowych | 47 |
| 3.3.8. Oznaczanie zawartości węgla wapnia | 47 |
| 3.3.9. Oznaczanie całkowitej zawartości metali ciężkich w glebie i roślinie | 49 |
| 3.3.10. Oznaczanie zawartości bioprzyswajalnych form metali ciężkich po ekstrakcji w 1M DTPA..... | 50 |

| | |
|--|----|
| 3.3.11. Oznaczanie zawartości rtęci w glebie i roślinie..... | 50 |
| 3.3.12. Analizy statystyczne..... | 51 |
| 3.4. WSKAŹNIK ZANIECZYSZCZENIA, WZBOGACENIA, INDEKS GEOAKUMULACJI ORAZ STOSUNEK C:N..... | 51 |
| 4. WYNIKI BADAŃ..... | 54 |
| 4.1. MORFOLOGIA I SYSTEMATYKA PROFILI GLEBOWYCH..... | 54 |
| 4.2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE PROFILI GLEBOWYCH | 57 |
| 4.2.1. Skład granulometryczny | 57 |
| 4.2.2. Zawartość CaCO ₃ , węgla organicznego, azotu ogółem, próchnicy, wartości przewodności elektrolitycznej, pH w H ₂ O oraz pH w 1MKCl... | 59 |
| 4.2.3. Ocena kompleksu sorpcyjnego..... | 65 |
| 4.2.4. Całkowita zawartość metali ciężkich (Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Mn, Hg)67 | |
| 4.2.5. Zawartość bioprzyswajanych form metali ciężkich (Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Cr) | 70 |
| 4.3. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE PRÓBEK GLEBOWYCH POWIERZCHNIOWYCH..... | 71 |
| 4.3.1. Skład granulometryczny | 71 |
| 4.3.2. Zawartość CaCO ₃ , węgla organicznego, azotu ogółem, próchnicy, oznaczenie przewodności elektrolitycznej, pH w H ₂ O oraz pH w 1MKCl73 | |
| 4.3.3. Ocena kompleksu sorpcyjnego..... | 78 |
| 4.3.4. Całkowita zawartość metali ciężkich (Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Mn, Hg)80 | |
| 4.2.5. Zawartość bioprzyswajanych form metali ciężkich (Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Cr) | 82 |
| 4.4. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE MATERIAŁU ROŚLINNEGO | 83 |
| 4.4.1. Całkowita zawartość metali ciężkich (Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Mn, Hg)83 | |
| 4.4.2. . Zawartość form bioakumulacyjnych metali ciężkich (Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Cr) | 84 |
| 4.5. ANALIZY STATYSTYCZNE BADANYCH GLEB | 85 |
| 4.6. OCENA ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W BADANYCH GLEBACH | 91 |

| | |
|------------------------------|-----|
| 5. DYSKUSJA..... | 94 |
| 5.1. MATERIAŁ GLEBOWY | 94 |
| 5.2. MATERIAŁ ROŚLINNY | 104 |
| 6. WNIOSKI..... | 106 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 107 |
| STRESZCZENIE | 119 |

1. WSTĘP I CEL BADAŃ

Tereny o dużej koncentracji przemysłu nazywane są okręgami przemysłowymi. W Polsce wyodrębnia się 22 okręgi przemysłowe: Górnośląski, Rybnicki, Krakowski, Bielski, Opolski, Częstochowski, Piotrkowsko-Bełchatowski, Warszawski, Łódzki, Staropolski, Lubelski, Tarnobrzeski, Rzeszowski, Karpacki, Kalisko-Ostrowski, Wrocławski, Legnicko-Głogowski, Sudecki, Poznański, Bydgosko-Toruński, Szczeciński i Gdański.

Na terenie zaliczanym do okręgu Bydgosko-Toruńskiego znajdują się 4 główne zakłady przemysłowe, które zatrudniają prawie 18 % społeczeństwa są to: zakłady związków organicznych ("Zachem") w Bydgoszczy, zakłady produkcji włókien sztucznych (Toruń), zakłady sodowe (Inowrocław, Janikowo) oraz cementownia Lafarge (Barcin, Wapienno) [Borowska-Stefańska i Wiśniewski 2018]. Poza tym, obejmuje on dwa duże miasta: Bydgoszcz, Toruń oraz kilka mniejszych: Inowrocław, Solec Kujawski, Barcin, Janikowo.

Zakłady Chemiczne „Zachem” powstały w roku 1948 jako główny producent materiałów wybuchowych. W kolejnych latach swojej działalności produkowały między innymi trytol, heksogen, aniliny, nitrobenzen, dinitrobenzen, metanitroaniline, siarczan hydrazyny, barwniki helionowe, kwasowe i tłuszczowe, pigmenty, laki, benzenosulfochlorok, polwinitu, folię z PCW oraz syntetyczny fenol [Kasperczyk i Wilusz 1993]. W pobliżu zakładów na niekontrolowanych składowiskach gromadzono hałdy odpadów (szlamy, smoły, pył paleniskowy, gips), a do Wisły wpuszczano 90000 m³ ścieków, które były oczyszczane tylko po części. Do atmosfery przedostawały się gazy poprodukcyjne powstające przy produkcji fenolu, aniliny, nitrozwiązków, barwników i chloru [Kamosiński 2007]. Wywołało to sprzeciw mieszkańców okolicznych osiedli (Łęgnowa i Otorowa) oraz reakcje miejscowej prasy. Zanieczyszczenie było tak duże, że do 2014 mieszkańcom w/w osiedli dostarczano wodę za darmo [Jaskot 2018].

W glebach obszarów przemysłowych, poprzemysłowych oraz terenów przyległych do tych miejsc można zaobserwować podwyższone zawartości metali ciężkich [Kaszubkiewicz i Kawałko 2009]. Zwiększone poziomy metali ciężkich obserwuje się również, w glebach zlokalizowanych w pobliżu autostrad oraz dróg szybkiego ruchu [Kuziemska i in. 2019, Różański i in. 2017]. Metale ciężkie to podstawowe zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego. Wpływają one na wszystkie elementy łańcucha pokarmowego od drobnoustrojów żyjących w glebie po rośliny, zwierzęta, a także człowieka. Ważnym elementem jest przemiana związków metali ciężkich w środowisku. Oddziaływanie metali ciężkich na biotyczną część środowiska, jest złożoną funkcją ich zawartości w danym elemencie środowiska, dystrybucji fizycznych i chemicznych form ich występowania oraz roli w organizmach żywych. Monitorowanie zanieczyszczeń przemysłowych i komunikacyjnych oraz ocena zagrożenia dla środowiska glebowego, w tym także kontrola jakości produkowanej żywności, ma na celu wprowadzenie standardów ochrony środowiska [Wyszkowska i in. 2003]. Występowanie metali ciężkich w glebach Polski jest zróżnicowane, a zwiększenie ich zawartości w środowisku ma znaczący wpływ na skład chemiczny roślin, jak również zachwianie naturalnych proporcji pomiędzy różnymi składnikami mineralnymi w roślinach. Właściwości fizykochemiczne jakie posiada gleba sprawiają, że metale ciężkie mogą się w niej kumulować i pozostawać przez wiele lat [Dmochowski i in. 2011]. Na terenach przyległych do „Zachemu”, prowadzona jest również działalność rolnicza i ogrodnicza (Łęgnowo), a pozyskiwane płody rolne, są przeznaczone do spożycia. Uzasadnione, więc jest podjęcie badań gleb i roślin z tego obszaru, pod kątem ich zanieczyszczenia metalami ciężkimi.

Hipoteza badawcza zakłada negatywne oddziaływanie Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy na właściwości fizykochemiczne gleb obszaru Łęgnowo-Wieś w Bydgoszczy.

Celem głównym pracy jest ocena wpływu zanieczyszczeń przemysłowych dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy na stan gleb i materiału roślinnego pobranego 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.
- Ocena zanieczyszczenia gleb poprzez oznaczenie całkowitej zawartości metali ciężkich oraz ich form bioprzyswajalnych, oraz określenie całkowitej zawartości Hg.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. HISTORIA ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH „ZACHEM” W BYDGOSZCZY

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. W skład fabryki wchodziło kilkaset budynków w tym bunkry odporne na wybuchy. W roku 1945 radzieccy żołnierze na polecenie Komisji Trofeów Wojennych Armii Czerwonej, wymontowali i wywieźli wszystkie techniczne urządzenia z terenu fabryki [Kamosiński 2015]. Od roku 1945 cały zakład przejął Centralny Zarząd Przemysłu Chemicznego, dzieląc teren z Centralnym Zarządem Przemysłu Zbrojeniowego [Kasperczyk i Wilusz 1993]. Według doniesień literaturowych ówczesny zarząd planował całkowitą likwidację zakładu [Budka i in. 2015].

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 ponemiecką 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 [Budka i in. 2015].

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 i Wilusz 1993].

Możliwości produkcyjne Zakładów Chemicznych przekraczały potrzeby gospodarki kraju. Osiągnięcia technologiczne „Zachemu” to: rodzima technologia produkcji dianu, służącego do wytwarzania żywic epoksydowych, technologia wytwarzania poliwęglanu, wdrożenie patentowej metody wytwarzania barwników na włóknie, pologenów, technologia produkcji ketonu Michlera, rozjaśniaczy optycznych oraz produkcja płyt ze spienionego polichloru winylu. Z powodu niskiego zapotrzebowania krajowego na wytwarzane w Zachemie półprodukty, szukano odbiorców za granicą. Produkty nie były konkurencyjne na rynkach światowych z powodu niskiej jakości [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 [Laudański 2010].

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, fosgenu, 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. Na jego terenie składowano hałdy odpadów (szlamy, smoły, pył paleniskowy, gips), do Wisły wpuszczano 90000 m³ ścieków, które oczyszczano tylko częściowo w sposób mechaniczny. Do atmosfery emitowano wyziewy poprodukcyjne powstające przy produkcji fenolu, aniliny, nitrowiązków, 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]. 28 grudnia 1989 Sąd Wojewódzki w Bydgoszczy zakazał produkcji fenolu [Jaskot 2018]. 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. Przy współpracy z kapitałem zagranicznym uruchomiono spółkę Natural Chemical Products, zajmującą się przetwórstwem poliuretanów [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. W 2005 roku z dawnego Zakładu Barwników utworzono spółkę Zachem Barwniki, gdzie produkowano barwniki, pigmenty, rozjaśniacze optyczne i środki dezynfekujące. 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 [Mąka 2014]. Od momentu przejęcia firmy tylko w dwóch pierwszych latach uzyskiwała ona dodatni wynik ekonomiczny. Każdy kolejny rok generowała większe straty. Z końcem 2012 roku firma zakończyła działalność produkcyjną, pozostałe po zakładzie instalacje wyłączono i zdemontowano. 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). Na przełomie lat Zakłady Chemiczne „Zachem” zmieniały nazwy:

- 1945–1948 – Państwowa Wytwórnia Prochu w Łęgnowie
- 1948–1951 – Wytwórnia Nitrozwiązków Łęgnowo
- 1951–1959 – Wytwórnia Chemiczna nr 9 w Łęgnowie
- 1959–1971 – Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy
- 1971–1976 – Zakłady Chemiczne Zachem w Bydgoszczy
- 1976–2003 – Zakłady Chemiczne Organika-Zachem w Bydgoszczy
- 2003–2012 – Zakłady Chemiczne Zachem S.A. w Bydgoszczy
- 2012–2014 – Infrastruktura Kapuściska S.A.

2.2. CHARAKTERYSTYKA OGNISK ZANIECZYSZCZEŃ NA TERENIE DAWNYCH ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH „ZACHEM” W BYDGOSZCZY

Obszary przemysłowe charakteryzują się powstawaniem przez okres swoje działalności licznych ognisk zanieczyszczeń na relatywnie małej powierzchni. Ogniska zanieczyszczeń istniejące od wielu lat, jak na przykład składowiska komunalne przemysłowe, osadniki czy stawy sedymentacyjne, zwiększają ładunek zanieczyszczeń infiltrujących przez strefę aeracji do wód podziemnych. Duża ilość infrastruktury przemysłowej ma potencjalnie negatywny wpływ na środowisko naturalne powodując, że cały obszar jest traktowany jako teren zagrożający i stanowi ognisko zanieczyszczeń. Po rozpoznaniu terenu bardzo rzadko stwierdza się występowanie kilku chmur zanieczyszczeń, nakładających się na siebie. Akademia Górniczo-Hutniczą w Krakowie [2016] przeprowadziła inwentaryzację składowisk odpadów przemysłowych na terenie dawnych Zakładów Chemicznych. Skatalogowano 14 ognisk, w których analizowano ich lokalizację, rok założenia oraz rodzaje deponowanych odpadów. Przeprowadzone badania wskazują że, składowisko odpadów przemysłowych „Zielona” stanowi ognisko zanieczyszczeń

o największym potencjale skażenia środowiska gruntowo –wodnego [Czop, Pietrucin 2016] .

Tabela 1. Zinventaryzowane składowiska na terenie Zakładów Chemicznych [Czop i Pietrucin 2016]

| Lp. | Składowiska odpadów przemysłowych | Rok założenia | Składowane odpady |
|-----|--|---------------|---|
| 1 | Doły szlamowe | 1962 | Szlamy i smoły poprodukcyjne z Wydziału WT-12 |
| 2 | Składowisko popiołu i szlamu solankowego (EC II) | 1974 | Popiół i pył ze spalania węgla w elektrociepłowni i szlam solankowy |
| 3 | Staw sedimentacyjny osadów ponutralizacyjnych z EPI | 1977 | Gips zanieczyszczony związkami organicznymi |
| 4 | Doły składowe w rejonie syntezy I i II (składowisko przy ul. Lisiej) | 1972 | Siarczyn sodu pofenolowy (I) oraz odpady z produkcji barwników i półproduktów barwnikarskich, smoły TDI i TDA, odpady toksyczne (II) |
| 5 | Plac hałdowy szlamu anilinowego i 3 osadniki szlamu anilinowego | 1950 | Szlam poredukcyjny anilinowy oraz odpady z Wydziału WT-12 |
| 6 | Osadniki mułu ze stacji ujęcia wody przemysłowej | 1940-1945 | Osad z filtrów |
| 7 | Składowisko ogólnozakładowe przy ul. Zielonej | 1956 | Odpady z produkcji barwników w postaci szlamu poredukcyjnego, ponitracyjnego, smoły podestylacyjnej, szlamy węgla aktywnego, gips i kreda. Odpady z produkcji tworzyw sztucznych – poliwinil, żelowane kleje (Izokol), odpady po systemach ciekłych |

cd. tabeli 1

| | | | |
|----|---|-----------|---|
| 8 | Plac spalań (Żółwin) | 1950 | Nitrozwiązki z osadników pochodzące z produkcji organicznej, opakowania nie nadające się do użytku, nadlewy z kształtek formowanych, papier odpadowy po blokach PUR, gumowe powłoki, worki po kwasie adepinowym |
| 9 | Plac spalań (ul. Zielona) | 1984-1994 | |
| 10 | Centralny zbiornik uśredniania ścieków | 1977 | Osady powstałe w wyniku mieszania ścieków |
| 11 | Izolowane Składowisko Osadów (ISO) | 1987-1991 | Osady z Centralnego Zbiornika Uśredniania Ścieków |
| 12 | Składowiska popiołów elektrociepłowni Bydgoszcz (właściciel inny niż ZCh) | | |
| 13 | Pola Irygowane –wylewisko ścieków komunalnych (właściciel inny niż ZCh) | | |
| 14 | Plac spalań (Glinki/Dąbrowa) | | |

W roku 2010 Regionalna Dyrekcja Ochrony Środowiska zleciła podobną inwentaryzację ognisk zanieczyszczeń. Wyniki tej inwentaryzacji przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zinventaryzowane ogniska zanieczyszczenia terenie „Zachem” na zlecenie RDOŚ Bydgoszcz [Andrzejewski i in. 2010]

| Lp. | Składowiska odpadów przemysłowych | Nr wg RDOŚ |
|-----|--|------------|
| 1 | Obszar Zakładu Barwników | I |
| 2 | Dół po odpadach barwnikarskich | II |
| 3 | Obszar Instalacji Kompleksu Monomerów | III |
| 4 | Centrala "zimna" | IV |
| 5 | Rejon PURINOVA (dawnyT-7300) | V |
| 6 | Miejsce gaszenia smół z TDI -dawny mogilnik (odpady pogalwaniczne) | VI |
| 7 | Teren elektrolizy solanki, zbiorniki solanki | VII |
| 8 | Magazyn propylenu | VIII |
| 9 | Składowisko popiołów i żużli EC | IX |
| 10 | Teren zanieczyszczony -TDI/TDA | X |
| 11 | Obszar instalacji EPI (epichlorohydryny) i staw osadowy EPI | XI |
| 12 | Obszar składowiska SOE -staw osadowy epichlorohydryny | XII |
| 13 | Obszar składowiska przy ul. Lisiej | XIII |
| 14 | Obszar CSN (Centralnej Stacji Neutralizacji) | XIV |
| 15 | Obszar trzech składowisk (dołów)szlamu anilinowego | XV |
| 16 | Obszar instalacji DNT Dinitrotolenu | XVI |
| 17 | Teren "starej kotłowni" | XVII |
| 18 | Kompleks składowisk przy ul. Zielonej/Elektrycznej | XVIII |
| 19 | Trasa rurociągu solanki | XIX |

Porównanie obu inwentaryzacji wykazało, że najniebezpieczniejszym składowiskiem w obu zestawieniach jest składowisko odpadów przemysłowych przy ul. Zielonej. Groźne dla środowiska jest również składowisko przy ul. Lisiej, składowisko epichlorohydryny (SOE) wraz ze składowiskiem popiołu i szlamu solankowego (EC) oraz zespół składowisk, w którego skład wchodzi plac hałdowy szlamu anilinowego i 3 osadniki szlamu anilinowego. Istotne jest uwzględnienie specyfiki produkcyjnej dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy pod względem asortymentu produkcji, jak i również

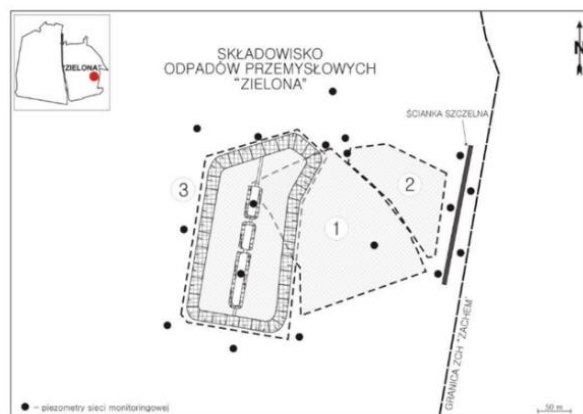
stosowanych metod produkcyjnych. Analizując profil produkcyjny dostrzec można silną więź pomiędzy rodzajem produkcji, a zanieczyszczeniami przedostającymi się do środowiska gruntowo – wodnego [Czop i Pietrucin 2016].

2.2.1. Składowisko odpadów „Zielona”

Historia składowania odpadów i działalności produkcyjnej w rejonie składowiska „Zielona” sięga lat 40. XX wieku. Początki związane były z produkcją materiałów wybuchowych w DAG Fabrik Bromberg. Produkcję zaprzestano około roku 1945 i wznowiono w 1948 by produkować materiały wybuchowe dla górnictwa. Kolejnym etapem wykorzystania terenu było wydobycie surowca mineralnego. Nie rozpoznany jest dokładny zasięg wyrobiska [Pietrucin 2013].

W latach 1960 – 1975 funkcjonowało jako składowisko odpadów niebezpiecznych, głównie składowano tam pak pofenolowy z produkcji fenolu oraz odpady z produkcji kleju Rezokol. W składowanych odpadach przeważał pofenolowy siarczyn sodowy. Narwojsz [2007] podaje że na powierzchni 4 ha zdeponowano około 82000 ton odpadów. Składowisko to przekształcono w latach 1984 –1994 na plac spalań odpadów innych niż niebezpieczne, niebezpiecznych z produkcji specjalnych (odpadowe nitrozwiązki) oraz miejsce przeznaczone do wypalania urządzeń i armatury wygumowanej. Miejsce to nie miało izolowanego podłoża, drenażu odcieków oraz brakowało na nim zabezpieczeń chroniących powietrze przed emisją zanieczyszczeń. W rezultacie postanowiono zlikwidować plac spalań [Narwojsz 2007]. W latach 1987 –1991 wybudowano Izolowane Składowisko Odpadów (ISO) na zachód od placu spalań, a częściowo na terenie dawnego składowiska „Zielona”. Obiekt miał powierzchnię 4 ha i zaprojektowano je na przyjęcie odpadów o pojemności 188000 m³. Od roku 1992 składowisko przyjmowało także osady z Centralnego Zbiornika Uśredniania Ścieków [Czop i Pietrucin 2016]. Na terenie składowiska

zielona podczas inwentaryzacji zlokalizowano 18 piezometrów. Rysunek 1 przedstawia położenie piezometrów na terenie składowiska odpadów „Zielona”



Rysunek 1. Położenie piezometrów składowiska odpadów przemysłowych „Zielona” w „Zachem” [Czop i Pietrucin 2016]

Zgodnie z raportem due diligence wykonanym dla Grupy Ciech S.A. z obszaru składowiska w roku 1991 wywieziono odpady przemysłowe. Większość odpadów to: pofenolowy siarczyn sodowy, odpady z produkcji barwników i półprodukty barwnikarskie oraz grys wapienny [Zachem 1991]. Zestawienie ilości wywiezionych odpadów przedstawia tabela 3.

Tabela 3. Inwentaryzacja odpadów na składowisku „Zielona” [Zachem 1991]

| Lp. | Rodzaj odpadu | Ilość odpadu [Mg] |
|-----|--|-------------------|
| 1 | Pofenolowy siarczyn sodowy | 51400 |
| 2 | Pak pofenolowy | 2300 |
| 3 | Odpady z produkcji barwników i półprodukty barwnikarskie | 19600 |
| 4 | Grys wapienny | 3200 |

Grupa Ciech w 2006 roku podjęła się likwidacji silnie zanieczyszczonych gruntów oraz eliminacji chlorofenoli w ilości 19000 Mg. Wzdłuż południowo-zachodniej części granicy składowiska „Zielona” wykonano remediację ex situ, która polega na oczyszczeniu wydobytego gruntu na rejonie występowania zanieczyszczeń. W raporcie stworzonym dla Grupy Ciech wytypowano na terenie składowiska 6 podstawowych grup substancji potencjalnie zanieczyszczających:

- fenol, wraz z pochodnymi związku oraz produktami rozpadu w środowisku wodnym,
- chlorofenole, związane z produkcją związków grzybobójczych oraz w mniejszej skali środków chwasto-i owadobójczych,
- pak pofenolowy, (tj. odpad bezpostaciowy) związany bezpośrednio z produkcją fenolu oraz kleju Rezokol,
- siarczyn sodu, który jest odpadem produkcji fenolu,
- glikole, których pochodzenie związane jest z odpadami surowców produkcyjnych lub z wymienników ciepła,
- barwniki i półprodukty barwnikarskie, do grupy tej zalicza się przede wszystkim anilina i chloroanilina.

Ocenę stopnia zanieczyszczenia środowiska gruntowo – wodnego wykonano na podstawie analizy materiałów archiwalnych, badań modelowych, badań terenowych oraz na interpretacji analiz chemicznych, wykonywanych od roku 2012 do roku 2016. Wykonane zostało około 1600 oznaczeń substancji organicznych oraz 13000 oznaczeń substancji nieorganicznych [Czop i Pietrucin 2016].

Tabela 4. Zestawienie wybranych stężeń substancji chemicznych w rejonie składowiska „Zielona” [Czop i Pietrucin 2016]

| Lp. | Substancja chemiczna | Najwyższe oznaczone stężenie [mg/l] | Dopuszczalne stężenie* [mg/l] | Przekroczenie | | |
|-----------------------------------|----------------------|--|-------------------------------|--|----------|-----------|
| SUBSTANCJE ORGANICZNE(wybrane) | 1. | Suma WWA | 0,0191 | 0,0001 | 191 razy | |
| | 2 | Węgiel organiczny ogółem (TOC) | 1620 | Bez zmian | | |
| | 3 | Fenol | 613 | Substancja zakazane w wodach pitnych: toksyczne, mutagenne, kancerogenne | | |
| | 4 | Anilina | 1,92 | | | |
| | 5 | Chloroanilina | 0,37 | | | |
| | 6 | Toluidyna | 7,99 | | | |
| | 7 | Oktylofenole i estry oktylofenolooksyetylenowe | 1,8 | | | |
| | 8 | Hydroksybifenyly | 92,41 | | | |
| | 9 | Difenylosulfon | 0,63 | | | |
| | 10 | Suma AOX | 5,38 | | | |
| SUBSTANCJE NIEORGANICZNE(wybrane) | 11 | Chlorki | 10969 | | 250 | 44 razy |
| | 12 | Żelazo | 800 | | 0,20 | 4000 razy |
| | 13 | Mangan | 15 | 0,050 | 300 razy | |
| | 14 | Siarczany | 7822 | 250 | 31 razy | |
| | 15 | Sód | 4405 | 200 | 22 razy | |
| | 16 | Arsen | 0,2362 | 0,01 | 24 razy | |
| | 17 | Bor | 3,5252 | 1 | 4 razy | |
| | 18 | Bromki | 10,5520 | 0,01 | 353 razy | |
| | 19 | Chrom | 1,7829 | 0,05 | 36 razy | |
| | 20 | Ołów | 0,0119 | 0,01 | 1,2 razy | |
| | 21 | Rtęć | 0,0245 | 0,001 | 25 razy | |
| | 22 | Nikiel | 1,1214 | 0,02 | 56 razy | |
| | 23 | Selen | 0,2866 | 0,01 | 29 razy | |

* wg Dyrektywy Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi



Fot. 1 Grunt zanieczyszczony fenolem w rejonie składowiska „Zielona” [Czop i Pietrucin 2016]

W roku 2017 teren składowiska był całkowicie otwarty, od lipca 2018 dojazd do niego został zamknięty. Do „Zielonej” prowadzą dwie ulice – Zielona i Wypaleniska. Aktualnie na tym terenie znajduje się osadnik główny – Izolowane Składowisko Odpadów (ISO) – ma kształt zbliżony do prostokąta o powierzchni około 4 ha. Otoczony jest wałem ziemnym, na koronie którego ułożono drogę z płyt betonowych. Przez jego środek biegnie pomost o długości 277 metrów. Jest to najmłodszy osadnik na tym terenie, jest wyłączony z eksploatacji, wewnątrz znajduje się woda opadowa [Kulesza 2018].



Fot. 2 Składowisko 'Zielona' na terenie byłego „Zachemu” w Bydgoszczy [Kulesza 2018]

2.2.2. Składowisko odpadów „Lisia”

Składowisko odpadów przemysłowych położone przy ul. Lisiej jest niebezpiecznym ogniskiem skażeń środowiska na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem”. Głównym odpadem, składowanym był siarczyn sodu silnie zanieczyszczony fenolem, a także smoły poeksploatacyjne z produkcji toluenodiaminy (TDA) oraz toluenodiiizocyjanianu (TDI). Historia składowiska pokazuje, że początkowo doły szlamowe były uszczelnione i skonstruowane z płyt betonowych, płytek ceramicznych lub wysłane bituminami. Doły posiadały system drenażowy odbierający odcieki. W okresie silnej eksploatacji terenu używano materiałów wybuchowych do rozdrabniania składowanych odpadów, co zaburzyło konstrukcję składowiska. Od tego czasu, zanieczyszczenia bezpośrednio przedostawały się do środowiska naturalnego.

Główną warstwą wodonośną, w której odbywa się migracja zanieczyszczeń jest piętro czwartorzędowe. Litologia jest silnie zaburzona utworami nieprzepuszczalnymi. W rejonie składowiska przebiega wododział czwartorzędowy, skutkuje to odpływem części zanieczyszczeń w kierunku północnym do Brdy, a część w kierunku północno – wschodnim do Wisły.

W latach '80 ubiegłego wieku rejon składowiska odpadów przemysłowych „Lisia” wykazywał silne skażenie substancjami organicznymi i nieorganicznymi. Dominującymi tam zanieczyszczeniami były: fenol, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, wysoki ekstrakt eterowy, nitrobenzen, toluidyna oraz nitrotoluen. Z substancji nieorganicznych, wysokie stężenia wykryto dla siarczanów, sodu oraz jonów amonowych. Teren był użytkowany przez zakłady DAG Fabrik Bromberg, które produkowały materiały wybuchowe dla III Rzeszy Niemieckiej [Czop i Pietrucin 2016].

Akademia Górniczo-Hutnicza, w której Czop i Pietrucin [2016] prowadzili badania wody, w których dokonano jednorazowego próbowania rejonu składowiska „Lisia”. W próbce pobranej z piezometru została oznaczona wartość WWA, co wykazało zawartość naftalenu, acenaftenu, fluorenu i fluorantenu, przy sumie WWA 0,192 mg/l. W analizowanej próbce oznaczono substancje nieorganiczne wysokie stężenia chlorków 2571 mg/l oraz siarczanów 2075 mg/l. Według tych badań aktywność i historia składowiska przy ul. Lisiej jest podobna do pozostałych składowisk na terenie dawnych Zakładów Chemicznych. Badania modelowe wykonane w skali regionalnej wyraźnie wskazują, że obszar ten ciągle emituje zanieczyszczenia do środowiska gruntowo-wodnego. Zanieczyszczenie gleb oraz powietrza na tym terenie nigdy nie było przedmiotem badań.

Aktualnie od 2006 roku dzierżawcą terenu jest bydgoska firma transportowo-budowlana Transand. – Zanim BPPT. Zachem przed organizacją przetargu zlecił wywóz wszystkich odpadów, które wcześniej tu składował, czyli siarczynu pofenolowego, odpadów z produkcji barwników, smół podestylacyjnych, odpadów pogalwanicznych oraz azbestu. Odpady zostały wywiezione do spalarni w Gdańsku, smoły podestylacyjne do cementownia firma Lafarge wykorzystwała jako paliwo wysokoenergetyczne w procesie produkcji klinkieru. W lipcu 2013 roku „Lisia” wyłączona była z eksploatacji i pusta [Kulesza i Stankiewicz 2018].



Fot. 3 Teren przy ul. Lisiej na terenie byłego „Zachemu” w Bydgoszczy [Kulesza i Stankiewicz 2018]

2.2.3. Składowisko odpadów po produkcji epichlorohydryny

Składowisko EPI tworzy staw sedymentacyjny osadów poneutralizacyjnych z produkcji epichlorohydryny, składowisko szlamu oraz popiołów pochodzących z elektrociepłowni w Bydgoszczy. Składowisko położone jest w centralnej części zakładów, i tak jak składowisko „Lisia” leży na wododziale czwartorzędowych wód podziemnych. Według badań przeprowadzonych przez Czopa [2010], chmury zanieczyszczeń ze składowiska EPI nakładają się z wpływem ze składowiska popiołów EC, a ich zasięg zaczyna sięgać do granicy dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy. Wyniki badań terenowych, prowadzonych w roku 2012 wykazują, że środowisko jest skażone, a w wodach oznaczany jest arsen na poziomie nawet do 30 µg/l, wody podziemne mają odczyn lekko zasadowy o przewodności elektrolitycznej właściwej do około 10000 µS/cm. Według tych badań składowisko EPI jest nadal aktywne, oznacza to, że zanieczyszczenia w sposób ciągły od kilkadziesiątu lat przedostają się do środowiska gruntowo – wodnego.

2.2.4. Składowisko szlamu anilinowego

Składowisko szlamu anilinowego, składa się z 3 dołów szlamowych o pojemności około 16000 m³. Procedura użytkowania dołów polegała na składowaniu szlamu w dole, który po 6 tygodniach tracił około 50 % wody. Kolejno odpad wybierany był koparką i transportowany samochodami na hałdę o wysokości około 7 metrów. Z hałd koparką szlam wywożony był poza granice Bydgoszczy. Według wyników badań hydrogeochemicznych prowadzonych w latach '80 próbki wody wykazywały wysokie stężenia zanieczyszczeń organicznych, tj. 81 mg/l dla aniliny oraz 13,6 mg/l dla fenoli [Czop i Pietrucin 2016]. Rozpoznanie zasięgu chmury zanieczyszczeń wykonane przez Czopa [2010] pokazuje że zanieczyszczenia wybiegają poza granicę dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy.

2.2.5. Pozostałe ogniska zanieczyszczeń

Ogniska zanieczyszczeń w centralnej części „Zachem” to 3 obszary: pierwszy zanieczyszczony toluenodiaminą i toluenodiizocyjanianem, drugi magazyn propylenu oraz obszar instalacji dinitrotoluenu. Historia użytkowania tych terenów jest nieznana. Wiadomo jednak, że na tym terenie produkowano toluenodiaminy, toluenodiizocyjanin, propylen i dinitrotoluenu, substancje te także dostawały się w odpadach zanieczyszczonych do środowiska naturalnego. Substancje organiczne silnie zagrażają zdrowiu i życiu człowieka, mają także niekorzystny wpływ na florę i faunę [Czop i Pietrucin 2016].

Kolejnym niebezpiecznym ogniskiem jest soczewka nitrobenzenu znajdująca się w północno – wschodniej części dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy. Na tym terenie w obniżeniu utworów słabo przepuszczalnych akumulowały się wody podziemne silnie zanieczyszczone nitrobenzenem i jego pochodnymi. Zanieczyszczenia te pochodzą wycieków z sieci kanalizacji ścieków przemysłowych. W latach `80 analiza wód pobranych z piezometru P7 zlokalizowanego na tym obszarze, wykazała zawartość do 420 mg/l nitrobenzenu, 18 mg/l nitrotoluenu, 4 mg/l fenoli, a nawet do 0,4 mg/l cyjanków [Czop i Pietrucin 2016]. Analizy wód przeprowadzone przez Czopa [2010] z tego samego piezometru, wykazały silne zanieczyszczeni, a przewodność elektrolityczna właściwa tych wód waha się od 4800 do 7400 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

2.3. METALE CIĘŻKIE W GLEBACH POPRZEMYSŁOWYCH

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, a także zwierzęta [Wyszkowska i Kucharski 2003]. W naturalnych warunkach wpływ na zawartość metali ciężkich w glebach ma ich koncentracja w skale macierzystej. Ta naturalna zawartość nie jest zagrożeniem dla organizmów żywych. Według literatury zazwyczaj gleby lekkie charakteryzują się mniejszą zawartością pierwiastków śladowych w porównaniu do gleb zaliczanych wg kategorii agrotechnicznej do średnich i ciężkich. Różnica ta wynika z mniejszej dostępności pierwiastka w przypadkach gleb ciężkich niż lekkich przy tej samej jego zawartości [Gruca – Królikowska i Waclawek 2006]

Badania prowadzone na glebach przemysłowych Polski wskazują, że na tych terenach przekroczenia najwyższego dopuszczalnego stężenia 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]. Według badań przeprowadzonych na glebach w jednej z dzielnic Warszawy podwyższone stężenia metali występują na terenach przemysłowych oraz wzdłuż dróg szybkiego ruchu [Tomassi-Morawiec i in. 2016]. Kolejne badania monitoringowe oraz prace badawcze wykonane na glebach przemysłowych Górnego Śląska potwierdzają występowanie lokalnych terenów, na których występuje podwyższone zanieczyszczenie metalami ciężkimi [Karczewska i Kabała 2010]. Badania przeprowadzone w Siemianowicach Śląskich pokazują, że znaczna część gruntu jest zniszczona wskutek wieloletniej działalności przemysłowej, tj. hutnictwa

i przemysłu metalowego oraz wydobycia węgla kamiennego, piasku, gliny, wapienia. O degradacji gleb świadczy występowanie licznych nieużytków, podtopień, rozlewisk i zwałowisk odpadów przemysłowych. Na badanym przez autorów terenie pomimo systematycznego zmniejszania się stężeń zanieczyszczeń ważnym problemem pozostają duże zawartości ołowiu i kadmu [Rogała i in. 2015].

Metale ciężkie to pierwiastki silnie związane z glebą. Ograniczenie ich emisji nie rozwiąże problemu ich wcześniejszej akumulacji w glebie [Cuske i Karczewska 2016]. Działania podejmowane aby reemitować metale ciężkie z obszarów zanieczyszczonych opierają się przede wszystkim na ich unieruchamianiu w fazie stałej gleby [Bradl 2005]. Podstawowe metody zatrzymywania lub ekstrakcji metali z gleby, to wiązanie ich przez substancję organiczną na zasadzie sorpcji wymiennej, kompleksowania oraz chelatowania. Do zmniejszenia ilości metali ciężkich w glebie stosuje się także, różnorodnie dodatki organiczne, które mają polepszyć właściwości fizyczne gleby, nadając jej odpowiednią strukturę, a także, poprawić właściwości fizykochemiczne i chemiczne, w tym w szczególności odczyn i sorpcje gleby. Najczęściej wykorzystywanymi substancjami organicznymi są: węgiel brunatny, komposty, osady ściekowe, nawozy organiczne oraz biowęgiel [Cuske i Karczewska 2016]. Do usuwania metali ciężkich z gleby stosuje się także odczynniki ekstrahujące takie jak: kwas cytrynowy, kwas wersenowy (EDTA) oraz kwas dietylenodiamino-dibursztynowy (EDDS) [Bassi i in. 2000]. Wybór oraz zastosowanie którejkolwiek powyżej wymienionej metody możliwe jest dopiero po przeanalizowaniu właściwości fizycznych i chemicznych zanieczyszczonej gleby. Analiza taka pozwoli na dobór najefektywniejszej metody zatrzymania lub usunięcia metali z zanieczyszczonej gleby [Cuske i Karczewska 2016].

2.4. OCENA ZANIECZYSZCZENIA GLEB

Oceny stopnia zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi dokonuje się na podstawie porównania stwierdzonych analitycznie zawartości tych substancji w glebie z odpowiednimi normami. Wartości dopuszczalne są uzależnione między innymi od typu użytkowania terenu, właściwości fizykochemicznych gleby, gatunku uprawianych roślin, a także od metod stosowanych do oznaczania zawartości tych substancji [Korzeniowska, Stanisławska-Głubiak 2002].

W Polsce akt prawny, który reguluje postępowanie z terenami zanieczyszczonymi to ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. - Prawo Ochrony Środowiska. Dział IV tej ustawy Ochrona Powierzchni Ziemi — zajmuje się szczegółowo odpowiedzialnością wraz z kwestią ponoszenia kosztów za rekultywację terenów skażonych. Od 1 września 2016 weszło w życie nowe rozporządzenie w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi. Obowiązek wprowadzenia tego rozporządzenia wynika ze zmiany ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo o ochronie środowiska, które weszło w życie 5 września 2014 r. Aktualizacja ustawy wprowadza między innymi art. 101, który mówi o konieczności stworzenia przez Ministra Środowiska zasad 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. Szczegółowiej zmiany te ujednolicają przedziały głębokości, dla których wykonuje się ocenę zanieczyszczenia. W rozporządzeniu ustanowiono inny podział gruntów, dla których określa się graniczne zawartości substancji niebezpiecznych, odwołano się do spisu gruntów wynikającego z rozporządzenia Ministra Rozwoju Regionalnego z dnia 29 marca 2001r. w sprawie ewidencji gruntów i budynków. Ponadto rozporządzenie ujednolica procedurę

podobieństwa terenów zanieczyszczonych i wprowadza jej 5 etapów, a nie 3 jak w poprzednim rozporządzeniu. Pierwszy etap to ustalenie działalności, która prawdopodobnie jest przyczyną zanieczyszczenia. Etap drugi obejmuje utworzenie listy substancji powodujących ryzyko, a których możemy się spodziewać z uwagi na rodzaj prowadzonej działalności. Etap trzeci to zebranie i przeprowadzenie analizy dostępnych informacji i badań. W etapie czwartym wykonywane są badania początkowe, które albo potwierdzają albo odrzucają skażenie gleby toksycznymi substancjami. W przypadku potwierdzenia obecności metali ciężkich przechodzi się do etapu piątego, w którym wykonuje się badania szczegółowe. Badania szczegółowe pozwalają na potwierdzenie i dokładniejsze zbadanie danego terenu. Ich celem jest także wyznaczenie terenu i zasięgu występowania zanieczyszczenia. W obecnej sytuacji rozporządzenie nie zawiera szczegółowych regulacji w zakresie wymagań poboru próbek glebowych i metod referencyjnych.

Według rozporządzenia w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni Ziemi gleby terenów przemysłowych zaliczane są do gleb grupy IV i oznaczone są symbolem Ba.

Tabela 5. Dopuszczalne zawartości substancji niebezpiecznych ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy części ziemistych gleby) powodujących ryzyko z podziałem na grupy i podgrupy gruntów [Dz.U. 2016 poz. 1395].

| Lp. | Substancja | Dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko z podziałem na grupy i podgrupy gruntów | | | | | |
|----------------------|---------------|--|------|------|------|------|------|
| | | I | II | | | III | IV |
| I. METALE I METALOID | | | | | | | |
| | | Podgrupa gruntów | | | | | |
| | | | II-1 | II-2 | II-3 | | |
| 1 | Arsen (As) | 25 | 10 | 20 | 50 | 50 | 100 |
| 2 | Bar (Ba) | 400 | 200 | 400 | 600 | 1000 | 1500 |
| 3 | Chrom (Cr) | 200 | 150 | 300 | 500 | 500 | 1000 |
| 4 | Cyna (Sn) | 20 | 10 | 20 | 40 | 100 | 350 |
| 5 | Cynk (Zn) | 500 | 300 | 500 | 1000 | 1000 | 2000 |
| 6 | Kadm (Cd) | 2 | 2 | 3 | 5 | 10 | 15 |
| 7 | Kobalt (Co) | 50 | 20 | 30 | 50 | 100 | 200 |
| 8 | Miedź (Cu) | 200 | 100 | 150 | 300 | 300 | 600 |
| 9 | Molibden (Mo) | 50 | 10 | 25 | 50 | 100 | 250 |
| 10 | Nikiel (Ni) | 150 | 100 | 150 | 300 | 300 | 500 |
| 11 | Ołów (Pb) | 200 | 100 | 250 | 500 | 500 | 600 |
| 12 | Rtęć (Hg) | 5 | 2 | 4 | 5 | 10 | 30 |

Oprócz opisanego powyżej rozporządzenia (tabela 5) 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. Dopuszczalne zawartości metali w glebie zależą od jej odczynu, zawartości materii organicznej i części spławianych. System

oceny dzieli gleby na 6 grup zanieczyszczenia: od niezanieczyszczonych do bardzo silnie zanieczyszczonych. Dodatkowo ocena ta „podpowiada” jaki jest zalecany sposób użytkowania gleby zanieczyszczonej z uwzględnieniem stopnia zanieczyszczenia.

Tabela 6. Graniczne zawartości metali śladowych ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) w powierzchniowej warstwie gleb (0-20 cm), odpowiadające różnym stopniom jej zanieczyszczenia [IUNG 1993]

| metal | grupa gleb | stopień zanieczyszczenia gleb | | | | | |
|-------------|------------|-------------------------------|-----|------|------|------|-------|
| | | 0 | I | II | III | IV | V |
| ołów (Pb) | a | 30 | 70 | 100 | 500 | 2500 | >2500 |
| | b | 50 | 100 | 250 | 1000 | 5000 | >5000 |
| | c | 70 | 200 | 500 | 2000 | 7000 | >7000 |
| cynk (Zn) | a | 50 | 100 | 300 | 700 | 3000 | >3000 |
| | b | 70 | 200 | 500 | 1500 | 5000 | >5000 |
| | c | 100 | 300 | 1000 | 3000 | 8000 | >8000 |
| miedź (Cu) | a | 15 | 30 | 50 | 150 | 300 | >300 |
| | b | 25 | 50 | 80 | 100 | 500 | >500 |
| | c | 40 | 70 | 100 | 150 | 750 | >750 |
| nikiel (Ni) | a | 10 | 30 | 50 | 100 | 400 | >400 |
| | b | 25 | 50 | 75 | 150 | 600 | >600 |
| | c | 50 | 75 | 100 | 300 | 1000 | >1000 |
| kadm (Cd) | a | 0,3 | 1,0 | 2 | 3 | 5 | >5 |
| | b | 0,5 | 1,5 | 3 | 5 | 10 | >10 |
| | c | 1,0 | 3,0 | 5 | 10 | 20 | >20 |

Stopień zanieczyszczenia: 0 - zawartość naturalna, I - zawartość podwyższona, II - słabe zanieczyszczenie, III - średnie zanieczyszczenie, IV - silne zanieczyszczenie, V - bardzo silne zanieczyszczenie.

Przy zaliczeniu gleby do odpowiedniego stopnia zanieczyszczenia uwzględnia się: odczyn (pH w 1 M KCl), skład granulometryczny oraz zawartość substancji organicznej. Uwzględniając wymienione powyżej cechy wyszczególniono w obrębie każdego stopnia zanieczyszczenia trzy grupy gleb.

Tabela 7. Podgrupy gleb stosowane przy ocenie stopnia zanieczyszczeń metalami ciężkimi [IUNG 1993]

| | |
|----------|--|
| a | - gleby bardzo lekkie o małej zawartości frakcji spławialnej (< 10 %), niezależnie od pH; - gleby lekkie (10-20 % frakcji spławialnej), bardzo kwaśne (pH < 4,5); kwaśne (pH 4,5-5,5) i słabo kwaśne (pH 5,6-6,5). |
| b | - gleby lekkie (10-20 % frakcji spławialnej) odczyn obojętny (pH > 6,5); - gleby średnie (20-35 % frakcji spławialnej) i gleby ciężkie (> 35 % frakcji spławialnej) bardzo kwaśne (pH < 4,5) i kwaśne (pH 4,5-5,5); - gleby mineralno-organiczne (substancje organiczne 6-10 %) bez względu na pH. |
| c | - gleby średnio ciężkie (20-35 % frakcji spławialnej) i ciężkie (> 35 % frakcji spławialnej) słabo kwaśne (pH 5,5-6,5) lub obojętne (pH > 6,5); - gleby organiczno-mineralne i organiczne (substancje organiczne > 10 %) bez względu na odczyn pH. |

Stopień zanieczyszczenia gleby oznacza się zazwyczaj za pomocą następujących wskaźników: współczynnika zanieczyszczenia (CF), stopnia zanieczyszczenia (C_{deg}), wskaźnika obciążenia zanieczyszczeniem (PLI) oraz indeksu geoakumulacji (I_{geo}) [Sutkowska i in. 2020]. Współczynnik wzbogacania (EF) i wskaźnik geoakumulacji (I_{geo}), są wskaźnikami stosowanymi do oceny obecności i intensywności osadzania się antropogenicznych zanieczyszczeń na powierzchni gleby. Do oceny rozmieszczenia pierwiastków metalicznych w poszczególnych poziomach genetycznych gleb, wykorzystuje się tzw. wskaźnik wzbogacania (EF). Oblicza się go poprzez normalizację stężenia pojedynczego metalu w glebie w odniesieniu do stężenia pierwiastka odniesienia. Elementem referencyjnym jest taki pierwiastek, który jest szczególnie stabilny w glebie i charakteryzuje się brakiem ruchliwości pionowej i/lub zjawiskami degradacji [Ackerman 1980]. Współczynnik zanieczyszczenia (CF) ocenia wpływ antropogeniczny na środowisko glebowe [Håkanson 1980]. Wskaźnikiem opisującym stopień zanieczyszczenia gleby metalami jest wskaźnik geoakumulacji (I_{geo}) [Müller 1969].

Termin „biodostępność” ma wiele znaczeń. Odpowiednio do tego stwierdzenia istnieje wiele metod oznaczania biodostępnych form metali ciężkich w środowisku. Biodostępna frakcja metalu to suma jego ilość w roztworze glebowym i jego ilość związana z fazą stałą gleby. Caussy i in. [2003] oraz Chojnacka i in. [2005] określenie biodostępność używają, zamiennie z terminem „bioprzyswajalność”. Natomiast Meers i in. [2007] biodostępność metali stosują wymiennie z terminem „fitodostępność”. Do określenia dostępnych formy metali ciężkich w glebach stosowane są metody biologiczne i chemiczne. W metodach biologicznych bada się, ilość metali w tkankach organizmów żywych oraz wykorzystuje się testy ekotoksykologiczne oceniające reakcję organizmów testowych poddanych oddziaływaniu pierwiastków śladowych [Smreczak i in. 2015]. Metody chemiczne opierają się na ekstrakcji. Schematy postępowania w ekstrakcji pojedynczej i sekwencyjnej stosowano już w latach 80 do oznaczenia różnic zatrzymywania i uwalniania metali ciężkich w próbkach gleb i osadów. Jako reagenty ekstrahujące stosowane są kwasy, między innymi: kwas azotowy (V), kwas chlorowodorowy i kwas octowy. Kwas azotowy (V) to silny roztwór ekstrakcyjny, który jest stosowanym do ekstrakcji wszystkich mikroelementów i makroelementów. Rozpuszcza on częściowo metale powiązane z frakcjami takimi jak: wymienna, węglanowa, tlenków Fe-Mn i materii organicznej [Moćko i Waclawek 2004]. Ekstrakcja sekwencyjna to stopniowe uwalnianie się metali występujących w różnych formach przy użyciu dobranych ekstrahentów. Następnie używane są w bardziej agresywnych warunkach, silniejsze ekstrahenty tak aby uzyskać kolejne frakcje chemiczne. Ekstrakcja pojedyncza to poddanie próbki gleby działaniu jednego ekstrahenta. Oznacza się w ten sposób formy metali rozpuszczonych dobranych odpowiednio tak aby odzwierciedlały biologiczną dostępność tego metalu dla roślin. Jest to prostsza metoda, w której stosuje się łagodniejsze ekstrahenty [Ibragimow i in. 2010].

3. MATERIAŁY I METODYKA

3.1. LOKALIZACJA TERENU BADAŃ

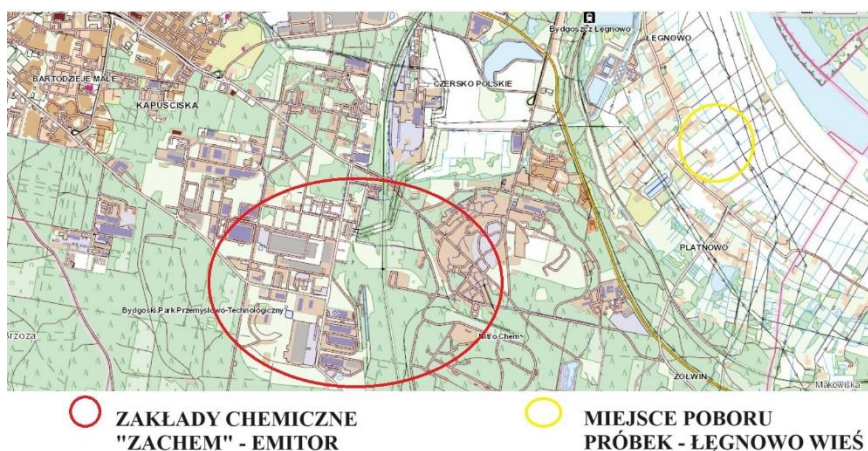
Osiedle Łęgnowo-Wieś położone jest w województwie kujawsko-pomorskim, w południowo-wschodniej części miasta Bydgoszcz, w odległości około 5 kilometrów od jego centrum. Według podziału Polski na jednostki fizjogeograficzne zaproponowane przez Kondrackiego [2009], obszar badań znajduje się w centralnej 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 cieki powierzchniowe to: Wisła i jej lewobrzeżny dopływ- rzeka Brda, a ciekami podrzędnymi 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.

Na terenie poprzemysłowym, (w granicach Łęgowo Wieś), po analizie map terenu oraz wizji lokalnej i na podstawie dostępnych raportów z wcześniejszych badań przeprowadzonych na obszarze „Zachemu” i okolicy, wyznaczono 5 obiektów przestrzennych (każdy o powierzchni powyżej 1 ha):

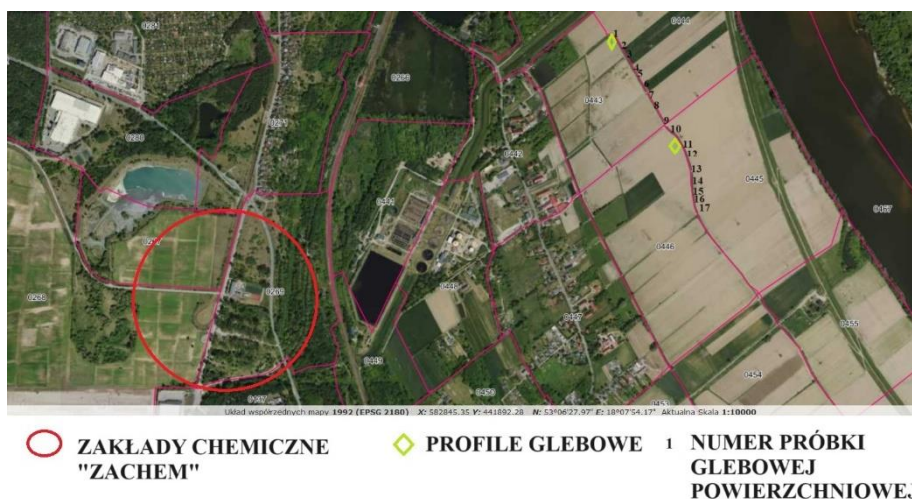
- zabudowa mieszkaniowa nieciągła = 171 ha;
- grunty orne nie nawadniane (wg nomenklatury CLC) = 259 ha;
- pastwiska = 82 ha;
- teren głównie użytkowany rolniczo z występującą roślinnością naturalną = 101ha;
- lasy iglaste = 29 ha

Badany teren znajduje się w odległości 700 m od wału przeciwpowodziowego. Cechuje się klimatem przejściowym. Jest to konsekwencją ścierania się wpływów oceanicznych i kontynentalnych. Średnie roczne temperatury powietrza wahają się od 7°C do 7,5°C. Średnie temperatury stycznia kształtują się od -2,5°C do -3,5°C, natomiast lipca od 17°C do 18°C. Średnie roczne sumy opadów atmosferycznych są w przedziale między 500 a 550 mm. Największe sumy opadów przypadają w czerwcu, lipcu i sierpniu [INGW 2022].



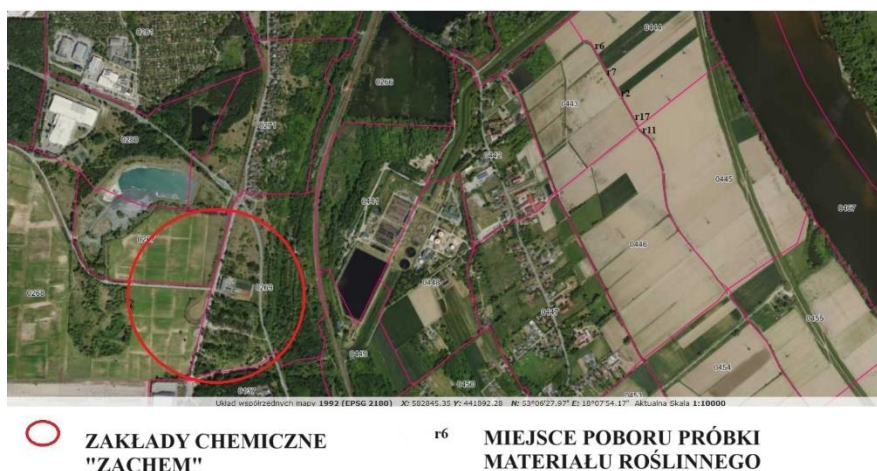
Rysunek 2. Lokalizacja miejsca poboru próbek [https://www.geoportal.gov.pl/]

3.2. MATERIAŁ BADAWCZY



Rysunek 3. Schemat poboru próbek glebowych [https://www.geoportal.gov.pl/]

Do badań wyznaczono teren rolniczy, w otoczeniu którego znaczący był udział roślinności naturalnej. Na terenie rolniczym wyznaczono 17 punktów badawczych. Pobrano próbki glebowe o naruszonej strukturze z poziomów powierzchniowych (0-25 cm) 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.



Rysunek 4. Schemat poboru próbek roślinnych [<https://www.geoportal.gov.pl/>]

Materiał do badań pobrano w lipcu 2019 roku podczas czterodniowych prac w terenie. Miejsca poboru wyznaczone zostały na podstawie wcześniejszej analizy map glebowo rolniczych, po wcześniejszych konsultacjach z pracownikami Pracowni Gleboznawstwa i Biochemii. Dokładna lokalizacja poboru próbek wyznaczona została zgodnie z system GPS (tabela 8, 9, 10). Główny emitor Zakłady Chemiczne „Zachem” ma współrzędne 53°09’31.3”N, 18°09’12.01” E.

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 2 mm i zapakowanie oraz przechowywanie w szczelnie zamkniętych plastikowych pojemnikach. Pobrany materiał roślinny opisano 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.

Łącznie zebrano 17 próbek glebowych, wykonane zostały 2 profile glebowe oraz pobrano 5 próbek materiału roślinnego. Odległość pomiędzy pobieranymi próbkami wynosiła około 60cm.

Tabela 8. Współrzędne geograficzne profili glebowych

| Profil glebowy | Współrzędne geograficzne |
|----------------|---------------------------|
| I | 53°06'32.6"N 18°07'34.5"E |
| II | 53°06'23.3"N 18°07'45.7"E |

Tabela.9. Współrzędne geograficzne miejsc poboru próbek powierzchniowych

| Próbka glebowa | Współrzędne geograficzne |
|----------------|---------------------------|
| 1 | 53°06'34.9"N 18°07'36.2"E |
| 2 | 53°06'34.2"N 18°07'37.1"E |
| 3 | 53°06'33.5"N 18°07'38.0"E |
| 4 | 53°06'32.6"N 18°07'38.8"E |
| 5 | 53°06'31.4"N 18°07'39.8"E |
| 6 | 53°06'30.1"N 18°07'40.8"E |
| 7 | 53°06'29.0"N 18°07'41.9"E |
| 8 | 53°06'27.9"N 18°07'43.0"E |
| 9 | 53°06'27.2"N 18°07'43.8"E |
| 10 | 53°06'25.8"N 18°07'45.3"E |
| 11 | 53°06'24.4"N 18°07'46.8"E |
| 12 | 53°06'23.3"N 18°07'49.3"E |
| 13 | 53°06'22.5"N 18°07'49.9"E |
| 14 | 53°06'21.7"N 18°07'50.6"E |
| 15 | 53°06'18.9"N 18°07'51.3"E |
| 16 | 53°06'16.6"N 18°07'51.7"E |
| 17 | 53°06'14.3"N 18°07'52.9"E |

Punkty poboru materiału roślinnego zlokalizowane były na granicach pól uprawnych. Próbki zbiorcze materiału roślinnego wykorzystano do oznaczania całkowitej zawartości metali ciężkich i ich form bioakumulacyjnych zgodnie z metodyką zamieszczoną w rozdziale 3.3, podrozdziałach 3.3.9 oraz 3.3.10.

Tabela 10. Współrzędne geograficzne punktów poboru materiału roślinnego

| Materiał roślinny | Współrzędne geograficzne |
|-------------------|---------------------------|
| r6 | 53°06'33.5"N 18°07'39.0"E |
| r7 | 53°06'28.7"N 18°07'42.7"E |
| r2 | 53°06'23.8"N 18°07'48.2"E |
| r17 | 53°06'20.4"N 18°07'50.9"E |
| r11 | 53°06'14.2"N 18°07'53.7"E |

3.3. METODYKA BADAŃ

3.3.1. Morfologia i systematyka profili glebowych

Opisy morfologii odkrywek glebowych zostały wykonane podczas prac terenowych. Badania były prowadzone przy naturalnej wilgotności badanej gleby. Wykonana została dokumentacja w postaci zdjęć profili. Głębokość profili wykopana została minimum do 150 cm i szerokości 100 cm. Podczas badań w terenie opisano ściany odkrywki stanowiące zewnętrzny obraz pedonu. Opis cech morfologicznych profili glebowych został skorygowany w Pracowni Gleboznawstwa i Biochemii Politechniki Bydgoskiej, w oparciu o Systematykę Gleb Polski [PTG 2019].

3.3.2. Oznaczenie składu granulometrycznego próbek glebowych

Oznaczenie składu granulometrycznego badanych próbek wykonano w oparciu o metodę dyfrakcji laserowej. Analiza została wykonana przy zastosowaniu aparatu Malvern Mastersizer 2000E Ver. 5.60. Aparatura ta wykonuje oznaczenie zgodnie z normą ISO 13320 [2009]. Podczas analizy wykorzystywana jest dyfrakcja laserowa, która jest metodą optyczną, w której dochodzi do zmiany kierunku rozchodzenia się fali na krawędziach przeszkód. Oznaczenie wykonuje się z użyciem wody destylowanej. Aparatura wyposażona jest w mieszadło oraz głowicę tworzącą ultradźwięki rozbijające agregaty glebowe. Wyniki analizy zostały sklasyfikowane zgodnie z wytycznymi PTG z 2019.

3.3.3. Oznaczenie odczynu w próbkach glebowych

Oznaczenie zostało przeprowadzone z wykorzystaniem metody potencjometrycznej. Odczyn oznaczono z wykorzystaniem pH – metru CPC-551, wg procedury: odważono po 10 g gleby z każdej próbki do dwóch zlewek o pojemności 50 cm³. Kolejno próbki zalano: 1- wodą destylowaną w ilości 25 cm³, 2- 1M KCl w takiej samej ilości jak pierwszą. Kwasowość czynną zmierzono po upływie 2 godzin natomiast kwasowość wymienna po upływie 24 godzin. Urządzenie do pomiaru przed wykonaniem oznaczenia zostało skalibrowane z wykorzystaniem roztworów o znanej wartości pH [Biswas i Mukherjee 1988].

3.3.4. Oznaczenie przewodności elektrolitycznej w próbkach glebowych

Zgodnie z normą ISO 11265 [1994] została oznaczona przewodność elektrolityczna przesączu glebowego metodą konduktometryczną. Odważone do zlewek zostało po 5 g próbek gleby, następnie dodano 25 cm³ wody

destylowanej, całość zamieszano. Kolejno tak przygotowane zlewki z próbkami glebowymi wytrząsano przez czas 60 minut na wytrząsarce ELPIN + 358A. Po wytrząsaniu zmierzono przewodnictwo zawiesiny za pomocą elektrody połączonej z konduktometrem CPC-551. Wyniki zapisano na kartach pomiaru.

Otrzymane wyniki podstawiono do wzoru poniżej:

$$\lambda = \frac{R \cdot k \cdot 5}{f} [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

gdzie:

λ – przewodność elektrolityczna

R – wartość pomiaru

k – stała elektrody = 0,78

f – współczynnik temperatury 1,10

5 – wartość przeliczeniowa na 100 g gleby.

3.3.5. Określenie kwasowości hydrolitycznej metodą Kappena

Metoda Kappena jest jedną z metod określania kwasowości hydrolitycznej gleb. Polega ona na wyparciu jonów wodorowych przy użyciu zasadowo hydrolizującego octanu wapnia lub sodu z kompleksu sorpcyjnego i następnie na odmiareczkowaniu jonów wodorowych roztworem wodorotlenku sodu [Kabała, Karczewska 2017]. Otrzymane wyniki podstawione zostały do wzoru:

$$H_h = \frac{a \cdot n \cdot 1000}{v} [\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}]$$

gdzie:

H_h - kwasowość hydrolityczna

a – ilość cm^3 NaOH zużyta przy miareczkowaniu

v- objętość roztworu wzięta do miareczkowania [cm^3]

n- stężenie molowe roztworu NaOH

1000 – objętość roztworu [cm^3] odpowiadająca 100g gleby.

3.3.6. Określenie zawartości kationów wymiennych (Ca, Mg, K, Na)

Oznaczenie zawartości kationów wymiennych wykonano zgodnie z normą ISO 14254 [2001]. W przygotowanych roztworach na spektrofotometrze Solar zmierzono stężenie Ca, Mg, K oraz Na. Dla otrzymanych wyników obliczono według wzoru pojemność kompleksu sorpcyjnego:

$$T = S + H_h [\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

gdzie:

S – suma zasad wymiennych [$\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$]

H_h – kwasowość hydrolityczna [$\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$]

Kolejno wykonano według wzoru stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami:

$$V = \frac{S}{T} * 100 [\%]$$

gdzie:

S - suma zasad wymiennych [$\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$]

T – Pojemność kompleksu sorpcyjnego gleby [$\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$]

3.3.7. Oznaczanie zawartości węgla ogólnego i azotu ogółem w próbkach glebowych

Oznaczenie zawartości węgla ogólnego oraz azotu ogółem w analizowanych próbkach wykonano przy użyciu analizatora Variom CN zgodnie z normą ISO 10694 [1995]. Metoda ta jest jednym z najdokładniejszych sposobów oznaczania całkowitej zawartości węgla w glebie. Węgiel w glebie oznaczany tą metodą ulega suchemu spalaniu. Gazy, które powstały podczas spalania identyfikowane są jako gazy zakłócające i nie podlegają oznaczeniom. Poszczególne oznaczane składniki oddzielane są od siebie za pomocą specjalnych kolumn absorpcyjnych i kolejno po sobie oznaczane w detektorze przewodności cieplnej (TCD). Uzyskane wyniki przedstawiały procentowy udział $C_{\text{organicznego}}$ oraz $N_{\text{ogółem}}$ [<http://kendrolab.internetdsl.pl> 2022]. Zawartość węgla organicznego oblicza się z całkowitej zawartości węgla po wprowadzeniu poprawki na węglany obecne w próbce.

3.3.8. Oznaczanie zawartości węglanu wapnia

Oznaczanie wykonano z użyciem metody polowej oraz objętościowej. Jako pierwsze wykonane zostało oznaczenie orientacyjne zawartości CaCO_3 za pomocą metody polowej. Na szkiełku zegarkowym umieszczono wilgotną próbkę na którą polano 10% kwas solny. Po obserwacji wydzielania się dwutlenku węgla i porównaniu z danymi z tabeli poniżej określono zbliżoną wartość węglanu wapnia.

Tabela 11. Wyznaczanie masy próbki do oznaczeń w zależności od wstępnie oszacowanej ilości węglanów w glebie [Kabała i Karczewska, 2019]

| Objawy reakcji z HCl | Zawartość CaCO ₃ (%) | Naważka gleby do dalszej analizy (g) |
|------------------------------|------------------------------------|---|
| brak burzenia | <1 | 10 |
| słabe i nietrwałe burzenie | 1-2 | 5 |
| silne i krótkie burzenie | 2-5 | 2 |
| silne i długotrwałe burzenie | <5 | 1 |

Silne i długotrwałe burzenie podczas zbliżonego oznaczania zawartości węglanu wapnia jest powodem do dalszej analizy przeprowadzanej z wykorzystaniem aparatu Scheiblera, zgodnie z normą ISO 10693 [1995]. Jest to analiza objętościowa i polega na oznaczeniu dwutlenku węgla wydzielonego z rozkładu węglanu wapnia wskutek zastosowania 10% kwasu solnego na glebę. Po przeprowadzonej analizie otrzymane wyniki podstawia się do poniższego wzoru:

$$\text{CaCO}_3 = \frac{Q \cdot a}{m} \cdot 100 [\%]$$

gdzie:

Q – objętość wydzielonego CO₂ odczytana z aparatu Scheiblera [cm³]

a – współczynnik odczytany z tabeli

m – naważka gleby [mg].

3.3.9. Oznaczanie całkowitej zawartości metali ciężkich w glebie i roślinie

Do oznaczania całkowitej zawartości metali ciężkich takich jak Fe, Pb, Cu, Ni, Zn oraz Mn w glebie i roślinie wykorzystano metodę Crock'a i Severson'a [1980]. Analizę wykonano według postępowania przedstawionego w tabeli poniżej.

Tabela 12. Schemat postępowania przy oznaczaniu zawartości metali ciężkich w glebie i roślinie z wykorzystaniem metody Crock'a i Severson'a [1980].

| | próbka gleby – 4 g | próbka rośliny – 0,5 g |
|--------|--|--|
| Krok 1 | 1.25ml HF 2. 12,5ml HClO ₄ odparowano | 1.10ml HF 2. 5ml HClO ₄ Odparowano |
| Krok 2 | 1. 25 ml H ₂ O wody destylowanej 2. 12,5 ml HClO ₄ odparowano | 1. 10 ml H ₂ O wody destylowanej 2. 5 ml HClO ₄ Odparowano |
| Krok 3 | 1. 25 ml H ₂ O wody destylowanej 2. 5 ml 1:1 HNO ₃ 3. 2,5 ml 35% H ₂ O ₂ odparowano | 1. 25 ml H ₂ O wody destylowanej 2. 5 ml 1:1 HNO ₃ 3. 1 ml 35% H ₂ O ₂ Odparowano |

Tak przygotowany materiał po mineralizacji przeniesiono do kolb miarowych 50 cm³ i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. W tak przygotowanych próbkach z wykorzystaniem spektrofotometru ASA Solar 969 przeprowadzono oznaczenia zawartości metali ciężkich. Otrzymane wyniki podstawiono do poniższego wzoru:

$$X = \frac{\text{wyniki ASA w } \mu\text{g cm}^3 \cdot 50\text{cm}^3 \text{ ekstrahenta}}{\text{naważka gleby lub materiału roślinnego w g}}$$

3.3.10. Oznaczanie zawartości bioprzyswajalnych form metali ciężkich po ekstrakcji w 1M DTPA

Do oznaczenia następujących bioprzyswajalnych form metali ciężkich takich jak Fe, Pb, Cu, Ni, Zn oraz Mn w próbce gleby oraz rośliny wykorzystano metodę Lindsaya'a i Norvell'a [1978] z zastosowaniem 1M kwasu dietylotriaminopentaoctowego (DTPA) jako ekstrahenta. Oznaczenie wykonano według procedury: do stożkowych kolb o pojemności 250 cm³ naważono 15 g próbki glebowej oraz 5g próbki roślinnej, odważone próbki zalano 30 cm³ DTPA o pH 7,3 (próbki glebowe) i 10 cm³ DTPA o pH 7,3 (próbki roślinne) i poddano wytrząsaniu na wytrząsarce ELPIN+358A przez 2 godziny. Następnie zawiesiny glebowe oraz roślinne zostały przesączone przez sączki do próbek o pojemności 10 cm³. Stężenie bioprzyswajalnych form metali ciężkich w próbach oznaczono metodą ASA na Spektrofotometrze Solar 969, zawartość w/w metali obliczono według wzoru:

$$X = \frac{\text{wynik ASA w } \mu\text{g cm}^3 \cdot 30 \text{ cm}^3 \text{ ekstrahenta}}{\text{naważka gleby w g}}$$

Wszystkie analizy w zostały wykonane w trzech powtórzeniach a w pracy przedstawiono średnie arytmetyczne wyników. Przeprowadzono także sprawdzenie wyników w oparciu o materiał certyfikowany Till-3.

3.3.11. Oznaczanie zawartości rtęci w glebie i roślinie

Całkowita zawartość rtęci w badanych próbkach gleby oraz rośliny została oznaczona metodą spektrometrii absorpcji atomowej z użyciem analizatora AMA 254. Urządzenie to umożliwia oznaczenia stężenia rtęci w próbce bez względu na stan jego skupienia. Analizator podgrzewa próbkę do wysokiej temperatury wykorzystując właściwość fizyczne rtęci, czyli przekształcenie się formy podstawowej w formę atomową. Cały proces zachodzi we wnętrzu analizatora. Dzięki temu nie ma potrzeby wcześniejszej mineralizacji próbek [Malczyk i Dąbkowska-Naskręt 2001]. Dokładność analizatora pozwala

na oznaczenia tego pierwiastka także w małych objętościowo próbkach, oznaczona zostaje rtęć w trzech fazach skupienia: ciekłej, stałej i gazowej [Szakova i in. 2003].

3.3.12. Analizy statystyczne

Uzyskane wyniki zostały poddane analizom statystycznym. Obliczenia wykonano przy użyciu programu Statistica 13.1. Do analiz wykorzystano wyniki pochodzące z próbek glebowych z poziomu 0-25 cm oraz wyniki z próbek materiału roślinnego (łącznie 22 próbki). Wykonane zostały statystyki opisowe: średnia arytmetyczna, wartość minimalna oraz maksymalna, kurtoza, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności Persona.

Obliczone współczynniki korelacji Persona na poziomie istotności 0,05; 0,01; 0,001, zostały użyte do określenia relacji między analizowanymi metalami ciężkim, a właściwościami fizykochemicznymi badanych próbek gleby.

3.4. WSKAŹNIK ZANIECZYSZCZENIA, WZBOGACENIA, INDEKS GEOAKUMULACJI ORAZ STOSUNEK C:N

Do oceny źródeł pierwiastków w badanych glebach wykorzystano następujące wskaźniki: współczynnik wzbogacenia (EF), wskaźnik geoakumulacji (Igeo) i współczynnik zanieczyszczenia (CF).

Wskaźnik zanieczyszczenia pokazuje wpływ oddziaływania antropogenicznego na środowisko glebowe (CF), oblicza się go według wzoru:

$$CF = \frac{\text{całkowita zawartość metalu}}{\text{wartość tła geochemicznego}}$$

gdzie:

$CF < 1$ niski współczynnik zanieczyszczenia

$1 \leq CF < 3$ umiarkowany współczynnik zanieczyszczenia

$3 \leq CF < 6$ znaczny współczynnik zanieczyszczenia

$CF \geq 6$ bardzo wysoki współczynnik zanieczyszczenia [Häkanson 1980].

Wskaźnik wzbogacenia (EF) pokazuje rozmieszczenie pierwiastków metalicznych w poszczególnych poziomach genetycznych gleb. Metale ciężkie: tytan, glin cyrkon czy żelazo bardzo nieznacznie ulegają oddziaływaniu antropogenicznemu. Do ich koncentracji można zatem określić zawartość innych metali w poziomach profilu glebowego [Kobierski i in. 2011]. Tło geochemiczne to zawartość poszczególnych metali w profilu glebowym. Wskaźnik ten oblicza się zgodnie ze wzorem:

$$EF = \frac{(M/Fe) \text{ w poziomie genetycznym}}{(M/Fe) \text{ tło geochemiczne}}$$

gdzie:

M – całkowita zawartość metalu

Fe – całkowita zawartość żelaza.

Wskaźnik wzbogacenia (EF) w zakresie od 0,5 a 1,5 charakteryzuje naturalną zawartość pierwiastków w glebie. Wartość tego wskaźnika powyżej 1,5 oznacza że metale ciężkie znajdują się w glebie dzięki działalności antropogenicznej [Zhanng, Liu 2002].

Indeks geoakumulacji (I_{geo}) porównuje zawartość metali badanych próbek z naturalną koncentracją tych metali w glebie. Obliczany jest ze wzoru:

$$I_{\text{geo}} = \log \frac{\text{całkowita zawartość metalu}}{1,5 \text{ wartość tła geochemicznego}}$$

gdzie:

$I_{\text{geo}} \leq 0$ – niezanieczyszczony

$0 < I_{\text{geo}} \leq 1$ – niezanieczyszczone do umiarkowanie zanieczyszczonego

$1 < I_{\text{geo}} \leq 2$ – umiarkowanie zanieczyszczony

$2 < I_{\text{geo}} \leq 3$ – umiarkowanie do znacznie zanieczyszczonego

$3 < I_{\text{geo}} \leq 4$ – znacznie zanieczyszczony

$4 < I_{\text{geo}} \leq 5$ – znacznie do silnie zanieczyszczonego

$5 < I_{\text{geo}} < 0$ – silnie zanieczyszczony [Muller 1969].

Stosunek węgla organicznego do azotu ogółem oznacza się symbolami C:N. Proporcja do 12:1 oznacza sprawny rozkład materii organicznej w glebie, natomiast wartość powyżej 20:1 oznacza spowolniony rozkład i akumulację materii organicznej. Najniższą wartość C:N mieszczącą się w granicach od 1:1 do 4:1 spotyka się w poziomach mineralnych gleb, a najwyższą - w glebach torfowych torfowisk wysokich, gdzie osiąga wartości powyżej 60:1. Wartość stosunku węgla organicznego do azotu ogółem wskazuje na aktywność biologiczną gleb przekładającą się na stopień rozkładu materii organicznej w glebie. Wartości niskie tego stosunku wskazują na wysoką aktywność biologiczną gleb, a wysokie - na niską [Brożek, Zwydak 2003].

4.WYNIKI BADAŃ

4.1. MORFOLOGIA I SYSTEMATYKA PROFILI GLEBOWYCH

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

Rząd- GLEBY SŁABO UKSZTAŁTOWANE (S)

Typ- MADY WŁAŚCIWE (SF)

Podtyp- MADY WŁAŚCIWE 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 próchnicę potwierdzają ich przynależność systematyczną. [PTG 2019].

Profil numer I zlokalizowany był wzdłuż drogi dzielącej dwa pola uprawne, 700 m 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].



Fot. 4 Profil glebowy numer I i jego otoczenie [fot. Adrianna Grobelna]

Tabela 13. Opis poziomów genetycznych wyróżnionych w profilu numer I

| Lp. | Poziom genetyczny | Miaższość poziomu [cm] | Profil I 53°06'32.6"N 18°07'34.5"E | | | | |
|-----|-------------------|------------------------|---------------------------------------|-----------------------|---|----------------------|-----------------|
| | | | Barwa [w skali Munsella] | | Struktura | Przejsięcie poziomów | Układ |
| | | | w stanie suchym | w stanie wilgotnym | | | |
| 1 | Ap | 0-27 | 10YR 4/3 | 10YR 3/2 | agregatowa – drobna- gruzelkowa- średnio trwała | wyraźne | pulchno-zwięzły |
| 2 | Ah | 27-47 | 10YR 5/2 | 10YR 5/1 | agregatowa -drobna- ziarnista – średnio trwała | stopniowe | pulchno-zwięzły |

cd. tabeli 13

| | | | | | | | |
|---|-----|--------|-------------|-------------|---|-----------|---------------------|
| 3 | 2A2 | 47-85 | 10YR 5/6 | 10YR 6/6 | agregatowa – drobna - foremnowościścienna , ostrokrawędzista – średnio trwała | stopniowe | pulchno- zwięzły |
| 4 | 2AC | 85-110 | 10YR 6/6 | 10YR 4/6 | agregatowa – drobna - foremnowościścienna , ostrokrawędzista – średnio trwała | stopniowe | pulchno- zwięzły |
| 5 | 2C | >110 | 10YR 6/6 | 10YR 4/3 | agregatowa -średnia- ziarnista – średnio trwała | wyraźne | pulchno- zwięzły |

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



Fot. 5 Profil glebowy numer II i jego otoczenie [fot. Adrianna Grobelna]

Tabela 14. Opis poziomów genetycznych wyróżnionych w profilu numer II

| Lp. | Poziom genetyczny | Miąższość poziomu [cm] | Profil II 53°06'23.3"N 18°07'45.7"E | | | | |
|-----|-------------------|------------------------|--|--------------------|---|--------------------|-----------------|
| | | | Barwa [w skali Munsella] | | Struktura | Przejście poziomów | Układ |
| | | | w stanie suchym | w stanie wilgotnym | | | |
| 1 | Ap | 0-24 | 10YR 4/3 | 10YR 3/2 | agregatowa – drobna-gruzelkowa – średnio trwała gruzelkowata | wyraźne | pulchno-zwięzły |
| 2 | A2 | 24-49 | 10YR 5/2 | 10YR 5/1 | agregatowa - drobna-ziarnista – średnio trwała | stopniowe | pulchno-zwięzły |
| 3 | A3 | 49-88 | 10YR 5/6 | 10YR 6/6 | agregatowa – drobna - foremnowielocienna, ostrokrawędzista – średnio trwała | stopniowe | pulchno-zwięzły |
| 4 | A4 | 88-107 | 10YR 5/6 | 10YR 6/6 | agregatowa – drobna - foremnowielocienna, ostrokrawędzista – średnio trwała | zaciekowe | pulchno-zwięzły |
| 5 | C | >107 | 10YR 6/6 | 10YR 4/3 | agregatowa - średnia-ziarnista – średnio trwała | stopniowe | pulchno-zwięzły |

4.2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE PROFILI GLEBOWYCH

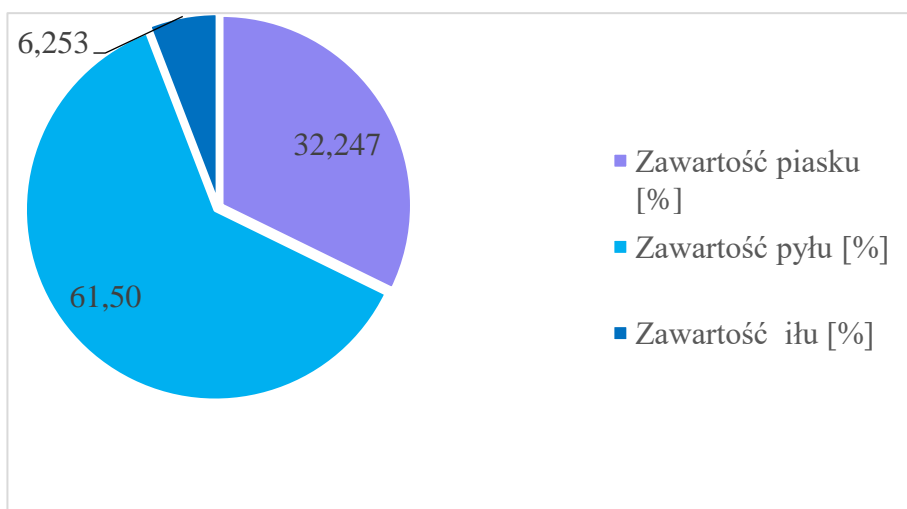
4.2.1. Skład granulometryczny

Wyniki badań laboratoryjnych, wykonanych urządzeniem Malvern Mastersizer 2000E, przedstawiono w tabeli numer 15.

Tabela 15. Skład granulometryczny próbek pochodzących z profili glebowych

| Poziom genetyczny | Głębokość poboru próbki [cm] | Zawartość frakcji [%] | | | Podgrupa gleby wg PTG 2019 |
|-------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|----------------------------|
| | | Piaskowej 2,0-0,05 mm | Pyłowej 0,05-0,002 mm | Iłowej <0,002 mm | |
| Profil nr I | | | | | |
| Ap | 0-27 | 21,61 | 71,36 | 7,03 | pył gliniasty |
| Ah | 27-47 | 24,19 | 68,93 | 6,88 | pył gliniasty |
| 2A2 | 47-85 | 40,24 | 49,23 | 10,53 | glina piaszczysta |
| 2AC | 85-110 | 55,64 | 40,78 | 3,58 | glina piaszczysta |
| 2C | >110 | 46,97 | 48,82 | 4,21 | glina piaszczysta |
| Profil nr II | | | | | |
| Ap | 0-24 | 15,13 | 77,92 | 6,95 | pył gliniasty |
| A2 | 24-49 | 24,52 | 68,86 | 6,62 | pył gliniasty |
| A3 | 49-88 | 24,31 | 69,11 | 6,58 | pył gliniasty |
| A4 | 88-107 | 42,36 | 52,44 | 5,20 | pył gliniasty |
| C | >107 | 42,59 | 52,47 | 4,94 | pył gliniasty |

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 % (tabela 15, wykres 1). Przewaga frakcji pyłowych ($\phi = 0,05-0,002$ mm) w badanych glebach, ma znaczenie w przypadku gleb użytkowanych rolniczo, ponieważ gleby o przewadze frakcji pyłowej są lepsze do uprawy. 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.



Wykres 1 .Średnia zawartość piasku, pyłu i iłu w % w profilach glebowych

Uzyskane wyniki uziarnienia badanych gleb pozwalają na sklasyfikowanie ich, wg kategorii ciężkości agrotechnicznej, jako gleby średnie (PTG 2008).

4.2.2. Zawartość CaCO₃, węgla organicznego, azotu ogółem, próchnicy, oznaczenie przewodności elektrolitycznej, pH w H₂O oraz pH w 1MKCl

Tabela 16. Wartości wybranych właściwości próbek pobranych z profili glebowych

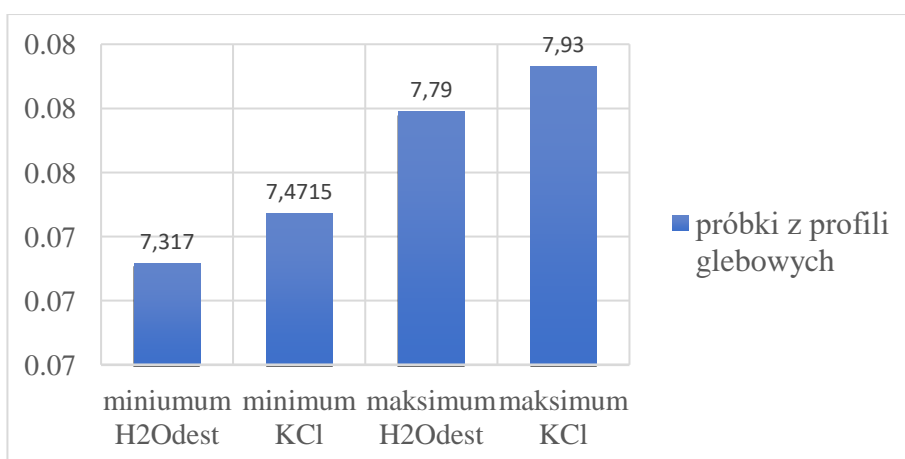
| Poziom genetyczny | Głębokość poboru próbki [cm] | pH | | Wartość λ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] | Zawartość CaCO ₃ [%] |
|-------------------|------------------------------|----------------------------------|--------|--|---------------------------------|
| | | H ₂ O _{dest} | 1M KCl | | |
| Profil nr I | | | | | |
| Ap | 0-27 | 7,41 | 7,56 | 582,52 | 0,41 |
| Ah | 27-47 | 7,38 | 7,71 | 582,55 | 0,51 |
| 2A2 | 47-85 | 7,52 | 7,63 | 616,54 | 0,41 |
| 2AC | 85-110 | 7,45 | 7,54 | 604,11 | 0,43 |
| 2C | >110 | 7,51 | 7,66 | 563,80 | 0,42 |

cd. tabeli 16

| Profil nr II | | | | | |
|--------------|--------|------|------|--------|------|
| Ap | 0-24 | 7,46 | 7,73 | 517,14 | 0,35 |
| A2 | 24-49 | 7,32 | 7,62 | 527,67 | 0,40 |
| A3 | 49-88 | 7,60 | 7,82 | 522,46 | 0,41 |
| A4 | 88-107 | 7,32 | 7,47 | 589,13 | 0,51 |
| C | >107 | 7,79 | 7,93 | 580,99 | 0,46 |

Wartość pH_{H_2O} ($H_2O_{dest.}$) w badanych próbkach z profili glebowych mieściła się w przedziale od 7,32 do 7,79 (wykres 2). Najniższa i najwyższa wartość pH_{H_2O} została oznaczona w próbce pobranej z profilu glebowego numer 2 (tabela 16).

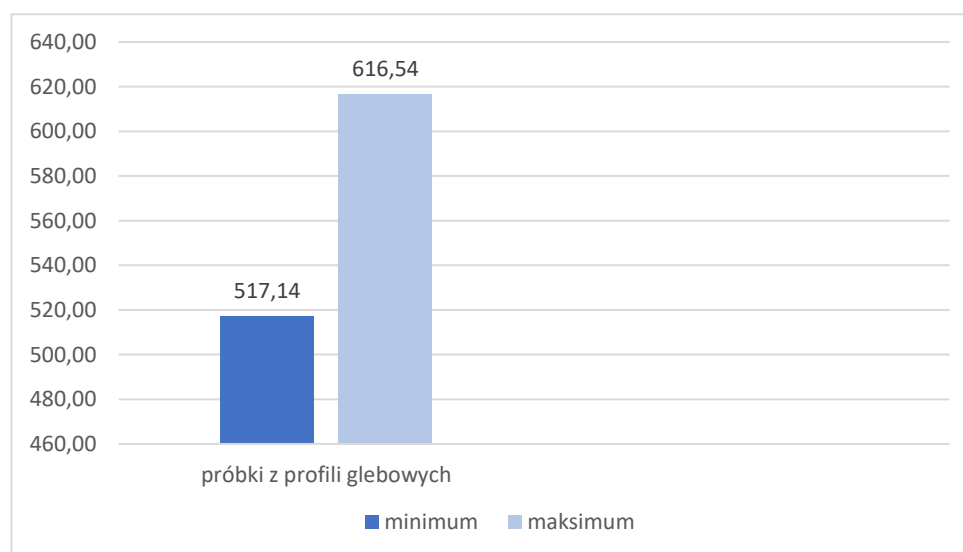
Wartość pH_{KCl} (1M KCl) w analizowanych próbkach pochodzących z profili glebowych mieściła się w zakresie od 7,47 do 7,93 (wykres 2). Najniższa i najwyższa wartość pH_{KCl} została oznaczona w próbce pobranej z profilu glebowego numer 2 (tabela 16).



Wykres 2. Minimalna i maksymalna wartość pH w badanych próbkach z profili glebowych

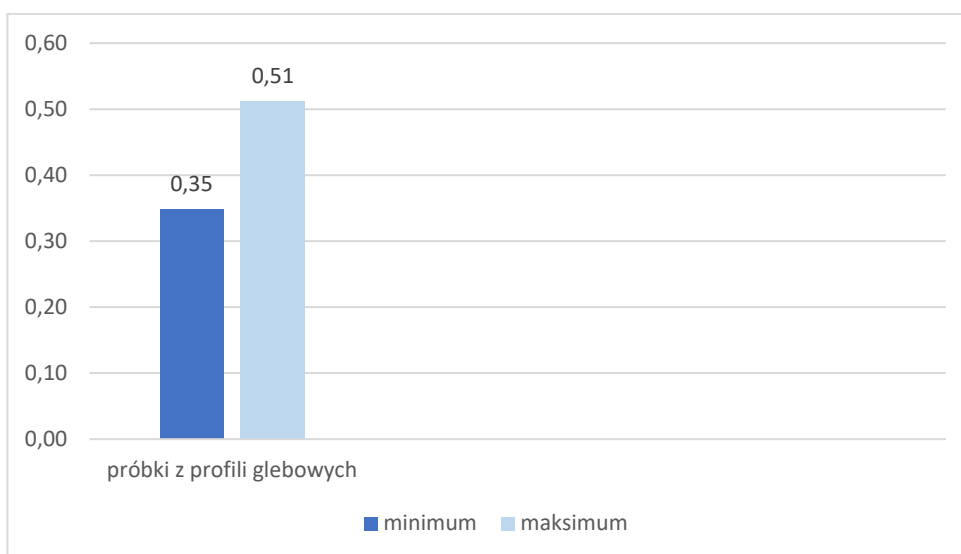
Próbki pobrane z profili glebowych w przypadku wartości pH_{KCl} oraz wartości pH_{H_2O} cechowały się bardzo podobnymi wartościami odczynu wrażonymi jednostką pH. Pod względem oceny odczynu, badane gleby możemy zaklasyfikować do gleb zasadowych. Zróżnicowanie odczynu gleb związane jest w znacznym stopniu ze sposobem ich użytkowania. W przypadku badanych gleb użytkowanie rolnicze mogło wpłynąć na podwyższenie ich odczynu.

Przewodność elektrolityczna w próbkach pochodzących z profili glebowych kształtowała się w przedziale od 517,14 do 616,54 $\mu S \cdot cm^{-1}$ (wykres 3). Wartości tej cechy są zbliżone w próbach pobranych z profili glebowych (tabela 16). Jej wartość wskazuje na ilości rozpuszczonych pierwiastków w roztworze glebowym.



Wykres 3. Minimalna i maksymalna wartość przewodności elektrycznej w $\mu S \cdot cm^{-1}$ w badanych próbkach z profili glebowych.

Badane profile można zaliczyć do gleb o niskiej zawartości węgla wapnia, gdyż jego zawartość mieściła się przedziale 0,35 % do 0,51 %. Zarówno wartość najwyższa jak i najniższa zostały oznaczone w próbkach z profilu numer 2 (tabela 16). Nie stwierdzono wyraźnego zróżnicowania zawartości CaCO_3 pomiędzy poziomami powierzchniowymi, a poziomami skały macierzystej.



Wykres 4. Minimalna i maksymalna wartość węgla wapnia w % w badanych profilach glebowych

Tabela 17. Zawartość węgla organicznego, próchnicy i azotu ogółem w badanych profilach glebowych oraz stosunek C:N

| Poziom genetyczny/Numer próby | | C _{org} [%] | %próchnicy | N _{ogółem} [%] | Stosunek C:N |
|-------------------------------|-----|----------------------|------------|-------------------------|--------------|
| Profil I | Ap | 4,36 | 7,51 | 0,17 | 25:1 |
| | Ah | 3,07 | 5,29 | 0,14 | 22:1 |
| | 2A2 | 2,13 | 3,67 | 0,14 | 15:1 |
| | 2AC | 1,57 | 2,71 | 0,13 | 12:1 |
| | 2C | 0,48 | 0,82 | 0,13 | 4:1 |
| Profil II | Ap | 1,58 | 2,72 | 0,15 | 11:1 |
| | A2 | 1,46 | 2,51 | 0,15 | 10:1 |
| | A3 | 1,18 | 2,03 | 0,15 | 8:1 |
| | A4 | 0,85 | 1,46 | 0,14 | 6:1 |
| | C | 0,29 | 0,51 | 0,13 | 2:1 |

Analizowane gleby charakteryzują się niezbyt wysoką próchniczością w odniesieniu do profilu 2, gdyż w poziomie akumulacyjnym zawierają 1,58% węgla organicznego (tabela 17). W profilu 1 zawartość ta jest wyraźnie wyższa i wynosi 4,36% (tabela 17).

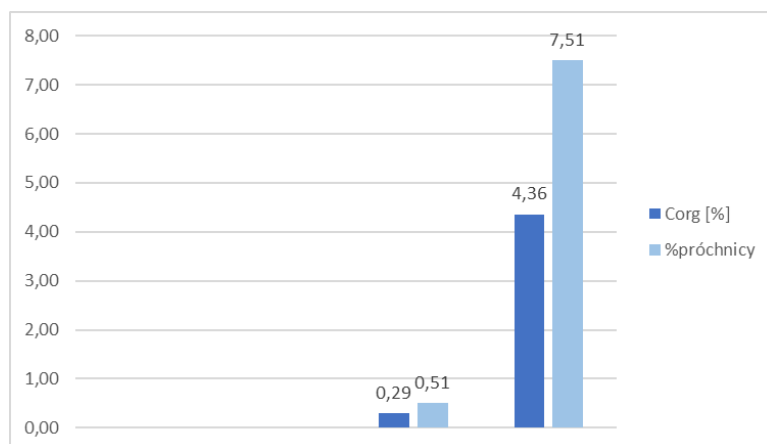
Zawartość próchnicy w badanych profilach glebowych kształtowała się w zakresie od 0,51 % do 7,51 % (tabela 17). Najwyższa jej wartość została oznaczona w próbkach pochodzących z profilu numer 1, a najniższa z próbek glebowych pochodzących z profilu numer 2 (wykres 5).

O zawartości azotu ogółem w glebach decyduje zawartość substancji organicznej oraz jej rodzaj. Zawartość azotu ogółem w badanych próbkach 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 (tabela 17). Stwierdzono nieznacznie wyższe zawartości N-ogółem w poziomach powierzchniowych.

Na intensywność procesów przemiany substancji organicznej w glebie wskazuje stosunek C/N, którego wartość w poziomach powierzchniowych analizowanego materiału glebowego to 25:1 (profil 1) i 11:1 (profil 2), co jest charakterystyczne dla gleb aktywnych biologicznie, gdzie procesy mineralizacji są przyspieszone przez zabiegi agrotechniczne (tabela 17).

Poziomy Ap oraz Ah zawierają niską zawartość azotu ogółem w stosunku do wysokich zawartości węgla organicznego. Stosunek C:N powyżej 20:1, który został oznaczony w powyższych poziomach, wpływa na rozkład i akumulację materii organicznej w badanych próbkach glebowych.

Wykres 5. Minimalna i maksymalna zawartość węgla organicznego i %próchnicy w badanym materiale glebowym.



4.2.3. Ocena kompleksu sorpcyjnego

Tabela 18. Zawartość kationów wymiennych i pojemność sorpcyjna badanych próbek profili glebowych.

| Poziom genetyczny | Głębokość poboru próbki [cm] | Kationy wymienne [cmol(+)·kg ⁻¹] | | | | Suma kationów zasadowych (S) [cmol(+)·kg ⁻¹] | Kwasowość hydroliczna (Hh) [cmol(+)·kg ⁻¹] | Pojemność sorpcyjna gleb (T) [cmol(+)·kg ⁻¹] | $\frac{C_{d^{2+}}}{K^+}$ | Stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami [%] |
|-------------------|------------------------------|--|-----------------|------------------|------------------|--|--|--|--------------------------|--|
| | | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | | | | | |
| Ap | 0-27 | 0,28 | 0,51 | 7,38 | 0,39 | 8,56 | 0,75 | 9,31 | 26,35 | 91,96 |
| Ah | 27-47 | 0,07 | 0,19 | 2,25 | 0,22 | 2,73 | 0,74 | 3,47 | 32,07 | 78,54 |
| 2A2 | 47-85 | 0,98 | 1,44 | 18,15 | 1,19 | 21,76 | 0,62 | 22,38 | 18,52 | 97,22 |
| 2AC | 85-110 | 0,04 | 0,12 | 0,78 | 0,22 | 1,17 | 0,25 | 1,41 | 19,63 | 82,45 |
| 2C | >110 | 0,09 | 0,15 | 2,46 | 0,35 | 3,05 | 0,74 | 3,79 | 27,28 | 80,36 |
| Profil 2 | | | | | | | | | | |
| Ap | 0-24 | 0,33 | 0,70 | 5,19 | 0,49 | 6,71 | 0,87 | 7,58 | 15,72 | 88,51 |
| A2 | 24-49 | 0,88 | 1,12 | 15,56 | 0,77 | 18,33 | 0,99 | 19,32 | 17,68 | 94,85 |
| A3 | 49-88 | 0,17 | 0,33 | 2,13 | 1,22 | 3,85 | 0,99 | 4,84 | 12,54 | 79,52 |
| A4 | 88-107 | 0,17 | 0,37 | 1,07 | 0,78 | 2,39 | 0,74 | 3,13 | 6,30 | 76,28 |
| C | >107 | 0,19 | 0,47 | 2,36 | 0,85 | 3,87 | 0,50 | 4,36 | 12,39 | 88,56 |

Zawartość kationów wymiennych w badanych próbkach profili glebowych ma następujący układ $\text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ (wartości uszeregowane malejąco), co pozwala na zaliczenie ich do tzw. gleb sorpcyjnie nasyconych. Najwyższa zawartość kationów wapnia, sodu, magnezu oraz potasu została oznaczona w poziomie 2A2 pochodzącym z profilu 1. Najniższa zawartość wyżej wymienionych kationów także została oznaczona w profilu 1, w poziomie 2AC (tabela 18). W rozmieszczeniu profilowym kationów jednowartościowych (Na^+ i K^+), największe zawartości stwierdzono w poziomach 2A2 i A2 w obu profilach. Zawartość jonów dwuwartościowych (Ca^{2+} i Mg^{2+}), natomiast nie wykazuje większych prawidłowości, jedynie w profilu 1, zaobserwowano najniższe zawartości obu kationów w poziomie Ah. Jony potasu wykazują antagonizm w stosunku do jonów magnezu, stąd przy charakteryzowaniu kompleksu sorpcyjnego uwzględniono również stosunek wymiennego Ca^{+2} do wymiennego K^+ , który w badanych profilach jest zróżnicowany. Wyraźnie wyższe wartości przyjmuje w profilu 1, które są w zakresie od 32,1 do 18,5. Stwierdzono w obu profilach najwyższe wartości tego stosunku w poziomach podpowierzchniowych - odpowiednio w profilu 1 w poziomie Ah (32,07), w profilu 2 w poziomie A2 (17,68).

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. Duży spadek sumy kationów zasadowych pomiędzy poziomem 2A2, a 2AC w profilu 1 oraz pomiędzy poziomem A2 a A3 w profilu 2 spowodowany był prawdopodobnie nieodpowiednią mechaniczną uprawą i migracją składników stosowanych do nawożenia (tabela 18).

Kwasowość hydrolityczna jest zróżnicowana w obrębie profili (tabela 18) i zwykle maleje wraz z głębokością, przyjmując na ogół najwyższe wartości w poziomach powierzchniowych. Wartości kwasowości hydrolitycznej (Hh)

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 poziomie 2AC w profilu glebowym numer 1, najwyższa w poziomie A2 oraz A3 w profilu numer 2 (tabela 18).

Stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami w badanych profilach mieścił się w zakresie od 78,54 % do 97,22 %, najniższa jego wartość została oznaczona w poziomie Ah w profilu glebowym numer 1, najwyższa także w profilu 1 lecz w poziomie 2A2 (tabela 18).

4.2.4. Całkowita zawartość metali ciężkich (Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Mn, Hg)

Tabela 19. Całkowita zawartość metali ciężkich w próbkach pochodzących z profili glebowych

| Poziom genetyczny | Głębokość poboru próbki [cm] | Fe [g·kg ⁻¹] | Pb [mg·kg ⁻¹] | Cu [mg·kg ⁻¹] | Ni [mg·kg ⁻¹] | Zn [mg·kg ⁻¹] | Mn [g·kg ⁻¹] | Hg [mg·kg ⁻¹] |
|-------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Profil I | | | | | | | | |
| Ap | 0-27 | 32,00 | 2,07 | 18,07 | 4,95 | 14,89 | 1,31 | 0,14 |
| Ah | 27-47 | 35,94 | 0,90 | 10,26 | 5,09 | 18,64 | 1,18 | 0,13 |
| 2A2 | 47-85 | 13,50 | 1,03 | 7,85 | 4,63 | 1,71 | 0,65 | 0,06 |
| 2AC | 85-110 | 27,75 | 1,55 | 7,64 | 4,83 | 18,19 | 1,18 | 0,71 |
| 2C | >110 | 28,10 | 0,74 | 6,81 | 4,95 | 5,63 | 1,36 | 0,04 |
| Profil II | | | | | | | | |
| Ap | 0-24 | 22,58 | 1,38 | 7,81 | 4,59 | 1,79 | 1,28 | 0,13 |
| A2 | 24-49 | 20,68 | 1,27 | 7,71 | 4,70 | 3,42 | 0,68 | 0,12 |
| A3 | 49-88 | 28,26 | 0,94 | 7,58 | 4,62 | 2,71 | 1,19 | 0,94 |
| A4 | 88-107 | 32,38 | 0,42 | 6,82 | 4,74 | 2,42 | 0,68 | 0,06 |
| C | >107 | 20,03 | 1,20 | 5,39 | 3,48 | 1,04 | 0,75 | 0,05 |

Zawartość metali ciężkich w próbkach, pochodzących z profili glebowych miała następującą kolejność (poczynając od zawartości najwyższych): Fe>Mn>Zn>Cu>Ni>Pb>Hg. Najniższa zawartości została oznaczona dla rtęci i była w zakresie 0,04 - 0,94 mg·kg⁻¹, co jest charakterystyczne dla gleb badanego regionu. Generalnie zawartość rtęci była najniższa w poziomach skały macierzystej (tabela 19). W badanych profilach stwierdzono najwyższą zawartość Fe, co jest znamienne dla gleb mineralnych Polski. Najzasobniejsze w ten pierwiastek były poziomy powierzchniowe w profilu 1. W profilowym rozmieszczeniu Pb zaobserwowano wyraźnie wyższe stężenia w poziomach powierzchniowych, a zdecydowanie niższe w poziomach skały macierzystej (szczególnie w odniesieniu do profilu 1), co może wskazywać na antropogeniczne wzbogacenie tych poziomów w Pb. Podobnie kształtowało się profilowe rozmieszczenie Cu i Zn, z wyraźnie wyższym ich stężeniem w poziomach powierzchniowych. Zawartości Ni były wyrównane w poszczególnych poziomach genetycznych, natomiast w profilowym rozmieszczeniu Mn, nie stwierdzono większych prawidłowości. W badanych próbkach oznaczono także stężenie chromu i kadmu, uzyskane wyniki były poniżej progu wykrywalności aparatu (tabela 19).

Tabela 20. Wybrane parametry statystyczne całkowitej zawartości metali ciężkich w próbkach profili glebowych.

| Miara | Fe [g·kg ⁻¹] | Pb [mg·kg ⁻¹] | Cu [mg·kg ⁻¹] | Ni [mg·kg ⁻¹] | Zn [mg·kg ⁻¹] | Mn [g·kg ⁻¹] | Hg [mg·kg ⁻¹] |
|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| \bar{x} | 26,12 | 1,15 | 8,59 | 4,66 | 7,04 | 1,03 | 0,24 |
| SD | 6,83 | 0,46 | 3,55 | 0,45 | 7,21 | 0,29 | 0,32 |
| min. | 13,50 | 0,42 | 5,39 | 3,48 | 1,04 | 0,65 | 0,04 |
| max. | 35,94 | 2,07 | 18,07 | 5,09 | 18,64 | 1,36 | 0,94 |

Średnia zawartość żelaza w badanych próbkach z profili glebowych wynosiła 26,12 g·kg⁻¹. Najniższa wartość wynosiła 13,50 g·kg⁻¹, najwyższa

35,94 g·kg⁻¹ i obie zostały oznaczone w profilu glebowym numer 1. Średnia zawartość ołowiu to 1,15 mg·kg⁻¹, najwyższa wartość to 2,07 mg·kg⁻¹ oznaczona w profilu numer 1, najniższa wartość 0,42 mg·kg⁻¹ została oznaczona w profilu glebowym numer 2. Średnia zawartość miedzi to 8,59 mg·kg⁻¹, jej najniższa wartość 5,39 mg·kg⁻¹ została oznaczona w profilu 2, najwyższa wartość została oznaczona w profilu numer 1 i wynosiła 18,07 mg·kg⁻¹. Średnia zawartość niklu w badanym materiale wynosiła 4,66 mg·kg⁻¹, jej najwyższa wartość została oznaczona w profilu numer 1 i wyniosła 5,09 mg·kg⁻¹ natomiast najniższa w profilu glebowym numer 2 i przyjęła wartość 3,48 mg·kg⁻¹. Średnia zawartość cynku przyjęła wartość 7,04 mg·kg⁻¹, najwyższe jego stężenie oznaczono w profilu numer 1 i wynosiło 18,64 mg·kg⁻¹, najniższe w profilu numer 2 i wynosiło 1,04 mg·kg⁻¹. Średnie stężenie manganu w badanych próbkach wynosiło 1,03 g·kg⁻¹ jego najwyższa wartość to 1,36 g·kg⁻¹, wartość najniższa wynosiła 0,65 g·kg⁻¹ i obie zostały oznaczone w profilu numer 1. Średnia zawartość rtęci w badanych profilach glebowych wynosiła 0,24 mg·kg⁻¹, najwyższa jej wartość została oznaczona w profilu numer 2 i wynosiła 0,94 mg·kg⁻¹, najniższa natomiast w profilu numer 1 i przyjęła wartość 0,04 mg·kg⁻¹ (tabela 20).

4.2.5. Zawartość bioprzyswajanych form metali ciężkich (Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Cr)

Tabela 21. Zawartość bioprzyswajalnych metali ciężkich w profilach glebowych.

| Poziom genetyczny | Głębokość poboru próbki [cm] | Fe [g·kg ⁻¹] | Pb [mg·kg ⁻¹] | Cu [mg·kg ⁻¹] | Ni [mg·kg ⁻¹] | Zn [mg·kg ⁻¹] | Cr [mg·kg ⁻¹] |
|-------------------|------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Profil I | | | | | | | |
| Ap | 0-27 | 0,31 | 0,16 | 0,25 | 0,02 | 0,65 | b.d.l |
| Ah | 27-47 | 0,18 | 0,15 | 0,21 | 0,01 | 0,53 | b.d.l |
| 2A2 | 47-85 | 1,85 | 0,13 | 0,18 | 0,01 | 0,19 | b.d.l |
| 2AC | 85-110 | 0,24 | 0,14 | 0,20 | 0,01 | 0,37 | b.d.l |
| 2C | >110 | 0,16 | 0,12 | 0,09 | 0,00 | 0,09 | b.d.l |
| Profil II | | | | | | | |
| Ap | 0-24 | 0,18 | 0,15 | 0,21 | 0,02 | 0,53 | b.d.l |
| A2 | 24-49 | 0,26 | 0,10 | 0,22 | 0,02 | 0,67 | b.d.l |
| A3 | 49-88 | 0,13 | 0,13 | 0,10 | 0,00 | 0,12 | b.d.l |
| A4 | 88-107 | 0,17 | 0,13 | 0,14 | 0,01 | 0,14 | b.d.l |
| C | >107 | 0,13 | 0,13 | 0,10 | 0,00 | 0,11 | b.d.l |

Najwyższa wartość została oznaczona dla żelaza i wynosiła 1,85 mg·kg⁻¹. Została oznaczona w próbkach profilu glebowego numer 1 w poziomie 2A2 (tabela 21). W obu profilach stwierdzono wyższe zawartości bioprzyswajalnego Fe w poziomach powierzchniowych, podobnie jak zawartości całkowite Fe, przy najniższej zawartości w poziomach C. Zawartości bioprzyswajalnych form miedzi i cynku również najwyższe były w poziomach powierzchniowych, a najniższe w poziomach skały macierzystej.

Średni całkowity udział form bioprzyswajanych 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).

4.3. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE PRÓBEK GLEBOWYCH POWIERZCHNIOWYCH

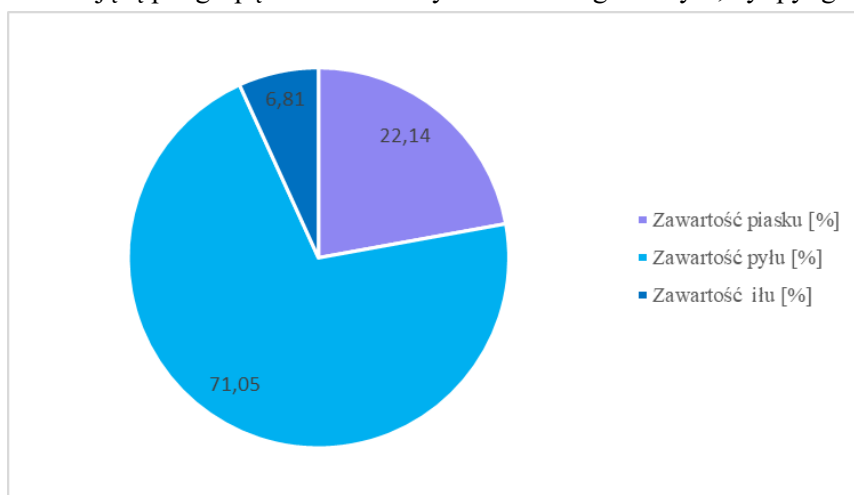
4.3.1. Skład granulometryczny

Wyniki badań laboratoryjnych, wykonanych urządzeniem Malvern Mastersizer 2000E, przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22. Skład granulometryczny próbek glebowych

| Numer punktu | Zawartość frakcji [%] | | | Podgrupa gleby wg PTG 2019 |
|--------------|-----------------------|----------------------|-----------------|----------------------------|
| | Piaskowa 2,0-0,05 mm | Pyłowa 0,05-0,002 mm | Iłowa <0,002 mm | |
| 1 | 26,91 | 67,38 | 5,71 | pył gliniasty |
| 2 | 26,69 | 67,72 | 5,59 | pył gliniasty |
| 3 | 22,99 | 69,90 | 7,11 | pył gliniasty |
| 4 | 21,51 | 71,16 | 7,33 | pył gliniasty |
| 5 | 20,46 | 72,45 | 7,09 | pył gliniasty |
| 6 | 22,79 | 71,20 | 6,01 | pył gliniasty |
| 7 | 18,87 | 74,42 | 6,71 | pył gliniasty |
| 8 | 69,33 | 28,27 | 2,40 | glina piaszczysta |
| 9 | 19,01 | 73,89 | 7,10 | pył gliniasty |
| 10 | 17,35 | 75,19 | 7,46 | pył gliniasty |
| 11 | 16,08 | 76,25 | 7,67 | pył gliniasty |
| 12 | 18,43 | 73,63 | 7,94 | pył gliniasty |
| 13 | 16,28 | 75,53 | 8,19 | pył gliniasty |
| 14 | 10,96 | 82,02 | 7,02 | pył zwykły |
| 15 | 25,24 | 67,57 | 7,19 | pył gliniasty |
| 16 | 13,29 | 78,83 | 7,88 | pył gliniasty |
| 17 | 10,16 | 82,42 | 7,42 | pył zwykły |

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 iłowej od 2,40 % do 8,19 % (tabela 22). Analiza ta pozwoliła na wyodrębnienie trzech podgrup granulometrycznych: gliny piaszczystej, pyłu zwykłego oraz pyłu gliniastego zgodnie z wytycznymi PTG [2019]. Gлина 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. Wyraźnie dominującą podgrupą w analizowanym materiale glebowym, był pył gliniasty.



Wykres 6. Średnia zawartość frakcji piaskowej, pyłowej i iłowej w % w próbkach glebowych.

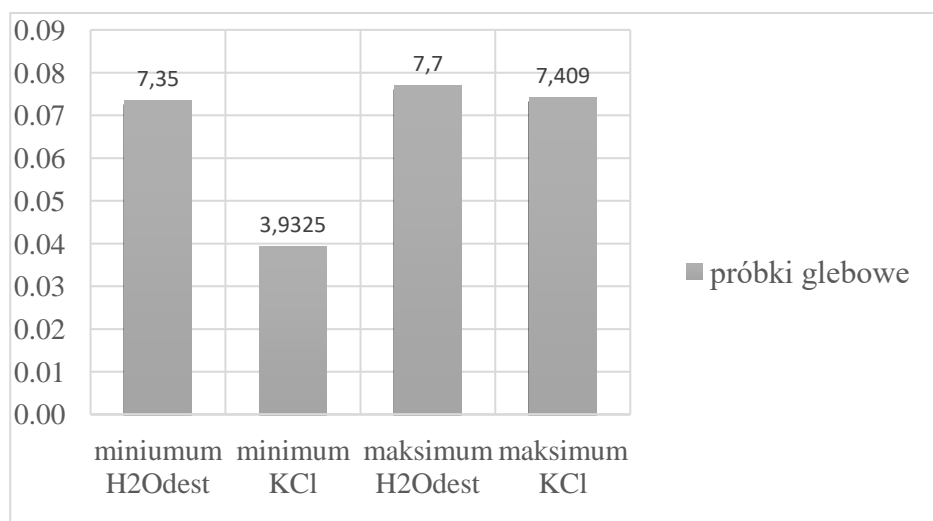
Średnia zawartość frakcji piaskowej w badanych próbkach wynosiła 22,14 %, frakcji pyłowej 71,05 % a frakcji iłowej 6,81 % (wykres 6). Podobnie jak w próbkach pochodzących z profili glebowych, dominowała frakcja pyłowa. Według kategorii ciężkości agrotechnicznej, badane gleby należą do gleb średnich (PTG 2009).

4.3.2. Zawartość CaCO₃, węgla organicznego, azotu ogółem, próchnicy, wartości przewodności elektrycznej, pH w H₂O oraz pH w 1MKCl

Tabela 23. Wybrane właściwości powierzchniowych próbek glebowych

| Numer próby | pH | | Wartość λ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] | Zawartość CaCO ₃ [%] |
|-------------|----------------------------------|---------|---|------------------------------------|
| | H ₂ O _{dest} | 1 M KCl | | |
| 1 | 7,59 | 3,93 | 700,14 | 0,66 |
| 2 | 7,58 | 7,08 | 418,20 | 0,55 |
| 3 | 7,69 | 7,21 | 577,45 | 0,32 |
| 4 | 7,70 | 7,22 | 582,55 | 0,22 |
| 5 | 7,60 | 7,36 | 556,18 | 0,24 |
| 6 | 7,53 | 7,38 | 692,13 | 0,37 |
| 7 | 7,39 | 7,21 | 515,76 | 0,32 |
| 8 | 7,40 | 7,16 | 479,47 | 0,30 |
| 9 | 7,39 | 7,13 | 495,67 | 0,20 |
| 10 | 7,53 | 7,12 | 679,56 | 0,18 |
| 11 | 7,63 | 7,22 | 410,95 | 0,44 |
| 12 | 7,56 | 7,24 | 578,76 | 0,32 |
| 13 | 7,54 | 7,41 | 579,89 | 0,42 |
| 14 | 7,52 | 7,26 | 508,28 | 0,45 |
| 15 | 7,35 | 7,20 | 520,72 | 0,29 |
| 16 | 7,43 | 6,92 | 589,73 | 0,25 |
| 17 | 7,40 | 6,94 | 598,14 | 0,31 |

Wartość pH_{H_2O} ($H_2O_{dest.}$) oznaczona w badanych próbkach glebowych wahała się od 7,35 do 7,70 (wykres 7). Najniższa wartość pH_{H_2O} została oznaczona w próbce numer 15, najwyższa w próbce glebowej numer 4 (tabela 23).

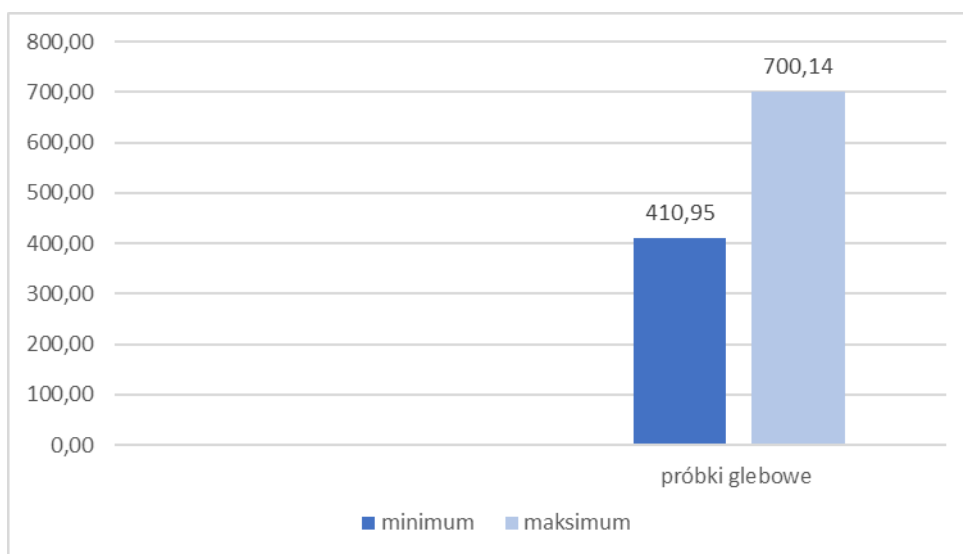


Wykres 7. Minimalna i maksymalna wartość pH w badanym materiale glebowym

Wartość pH_{KCl} (1M KCl) w badanych próbkach glebowych przyjmowała wartości w jednostkach pH od 3,93 do 7,41 (wykres 7). Najniższa wartość pH_{KCl} została oznaczona w próbce numer 1 natomiast najwyższa w próbce glebowej numer 14 (tabela 23). Generalnie wartości pH w próbkach powierzchniowych były wyrównane, zarówno oznaczane w $H_2O_{dest.}$, jak i 1M KCl, jednak wyjątek stanowi wartość pH_{KCl} , dla próbki nr 1 (tabela 23). Tak niska wartość pH_{KCl} oznaczona w próbce glebowej numer 1, była wielokrotnie sprawdzana analitycznie. Po wykluczeniu błędów analitycznych, przyczyny w/w wyniku mogą być spowodowane czynnikami antropogenicznymi, np. stosowaniem nie odpowiedniego nawożenia gleby. Wartość pH_{H_2O} badane w próbkach glebowych były zbliżane, a wartość pH_{KCl} była zróżnicowana tylko w kilku próbkach. Gleba ma zdolność do utrzymywania względnie stałego poziomu pH mimo działania czynników, które mogą wywoływać zakwaszanie lub alkalizację. Badane gleby

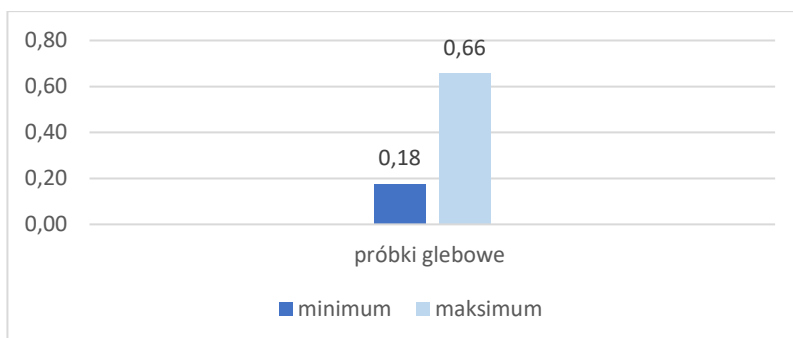
na podstawie uzyskanych wartości pH H₂O i pH KCl, można zaliczyć do gleb o odczynie obojętnym lub zasadowym.

W badanych próbkach glebowych wartość przewodności elektrycznej mieściła się w przedziale od 410,95 do 700,14 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (wykres 8). Wartości przewodności elektrycznej są podobne do oznaczonych w profilach glebowych.



Wykres 8. Minimalna i maksymalna wartość przewodności elektrolitycznej w $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w badanym materiale glebowym

W badanych próbkach procentowa zawartość węgla wapnia, podobnie jak w profilach glebowych, była niska i mieściła się w przedziale 0,18 % do 0,66 % (wykres 9). Najwyższa oznaczona została w próbce numer 1, a najniższa w próbce numer 10 (tabela 23).



Wykres 9. Minimalna i maksymalna zawartość węgla wapnia w badanym materiale glebowym.

Tabela 24. Wybrane właściwości powierzchniowych próbek glebowych

| Numer próby | C _{org} [%] | %próchnicy | N _{ogólny} [%] | Stosunek C:N |
|-------------|----------------------|-------------|-------------------------|--------------|
| 1 | 2,56 | 4,42 | 0,26 | 9:1 |
| 2 | 2,36 | 4,06 | 0,24 | 9:1 |
| 3 | 1,47 | 2,54 | 0,15 | 10:1 |
| 4 | 1,78 | 3,06 | 0,14 | 12:1 |
| 5 | 2,18 | 3,75 | 0,13 | 16:1 |
| 6 | 2,96 | 5,10 | 0,20 | 15:1 |
| 7 | 2,74 | 4,72 | 0,20 | 13:1 |
| 8 | 2,29 | 3,95 | 0,17 | 13:1 |
| 9 | 2,24 | 3,86 | 0,15 | 15:1 |
| 10 | 0,97 | 1,67 | 0,14 | 7:1 |
| 11 | 2,65 | 4,58 | 0,14 | 19:1 |
| 12 | 2,13 | 3,68 | 0,18 | 12:1 |
| 13 | 2,29 | 3,96 | 0,18 | 8:1 |
| 14 | 1,78 | 3,06 | 0,21 | 19:1 |
| 15 | 2,90 | 5,00 | 0,15 | 11:1 |
| 16 | 2,19 | 3,77 | 0,19 | 10:1 |
| 17 | 2,29 | 3,95 | 0,22 | 10:1 |
| x̄ | 2,22 | 3,83 | 0,18 | 12:1 |

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 6, a najniższa w próbce numer 10. Średnia zawartość C_{org} w badanym materiale glebowym wynosiła 2,22 %.

Zawartość próchnicy w badanych próbkach glebowych kształtowała się w zakresie od $1,67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ do $5,10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Najwyższa jej wartość została oznaczona w próbce numer 10, a najniższa w próbce numer 6. Średnia zawartość %próchnicy w badanych próbkach wynosiła 3,83 %, co jest wartością wyższą od średniej zawartości próchnicy w glebach mineralnych Polski.

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. Średnia zawartość azotu ogółem dla badanego materiału glebowego wynosiła 0,18 %.

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. Średni stosunek węgla do azotu w badanych próbkach Łęgnowa kształtował się na poziomie 12:1 (tabela 24) , co wskazuje na dobrze zhumifikowaną substancję organiczną.

4.3.3. Ocena kompleksu sorpcyjnego

Tabela 25. Zawartość kationów wymiennych i pojemność sorpcyjna badanych próbek glebowych.

| Numer próby | Kationy wymienne [cmol(+) kg ⁻¹] | | | | Suma kationów zasadowych (S) [cmol(+) kg ⁻¹] | Kwasowość hydroliczna (Hh) [cmol(+) kg ⁻¹] | Pojemność sorpcyjna gleb (T) [cmol(+) kg ⁻¹] | Stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami [%] | $\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}$ | $\frac{Ca^{2+}}{K^{+}}$ | $\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{Na^{+} + K^{+}}$ |
|-------------|--|-----------------|------------------|------------------|--|--|--|--|---------------------------|-------------------------|--|
| | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | | | | | | | |
| 1 | 0,74 | 2,11 | 26,06 | 4,22 | 33,13 | 0,87 | 34,01 | 97,43 | 6,18 | 35,22 | 10,63 |
| 2 | 0,69 | 1,89 | 26,38 | 3,45 | 32,41 | 0,86 | 33,28 | 97,40 | 7,65 | 38,23 | 11,56 |
| 3 | 0,87 | 3,14 | 25,09 | 3,87 | 32,97 | 0,87 | 33,84 | 97,42 | 6,48 | 28,84 | 7,22 |
| 4 | 0,71 | 2,78 | 25,43 | 2,89 | 31,81 | 0,99 | 32,80 | 96,97 | 8,80 | 35,82 | 8,11 |
| 5 | 0,67 | 1,99 | 16,26 | 2,22 | 21,14 | 0,99 | 22,13 | 95,51 | 7,32 | 24,26 | 6,95 |
| 6 | 0,99 | 2,11 | 18,38 | 4,12 | 25,60 | 0,87 | 26,48 | 96,70 | 4,46 | 18,57 | 7,26 |
| 7 | 0,87 | 1,85 | 29,46 | 2,78 | 34,96 | 0,62 | 35,58 | 98,25 | 10,60 | 33,86 | 11,85 |
| 8 | 0,79 | 1,89 | 21,57 | 1,87 | 26,12 | 0,62 | 26,74 | 97,68 | 11,53 | 27,30 | 8,75 |
| 9 | 0,14 | 0,12 | 12,45 | 0,11 | 12,82 | 0,62 | 13,44 | 95,39 | 113,18 | 88,93 | 48,31 |
| 10 | 0,45 | 0,89 | 2,60 | 1,01 | 4,95 | 0,87 | 5,81 | 85,06 | 2,57 | 5,77 | 2,69 |
| 11 | 0,20 | 0,41 | 0,60 | 0,32 | 1,53 | 0,50 | 2,03 | 75,48 | 1,87 | 3,00 | 1,51 |
| 12 | 0,78 | 2,52 | 26,79 | 3,11 | 33,20 | 0,87 | 34,07 | 97,44 | 8,61 | 34,34 | 9,06 |
| 13 | 0,65 | 1,14 | 20,76 | 2,15 | 24,70 | 0,99 | 25,69 | 96,15 | 9,66 | 31,94 | 12,80 |
| 14 | 0,74 | 1,15 | 18,85 | 2,16 | 22,90 | 0,87 | 23,77 | 96,33 | 8,73 | 25,47 | 11,12 |
| 15 | 0,25 | 0,49 | 0,87 | 0,77 | 2,38 | 0,74 | 3,12 | 76,22 | 1,12 | 3,46 | 2,21 |
| 16 | 0,41 | 0,81 | 3,82 | 0,98 | 6,02 | 0,87 | 6,88 | 87,42 | 3,89 | 9,31 | 3,93 |
| 17 | 0,89 | 1,25 | 13,98 | 1,29 | 17,41 | 0,87 | 18,29 | 95,22 | 10,84 | 15,71 | 7,14 |
| Σ | 0,64 | 1,56 | 17,02 | 2,20 | 21,41 | 0,82 | 22,23 | 93,06 | 7,75 | 27,06 | 8,74 |

Zawartość kationów wymiennych w badanych próbkach powierzchniowych ma następujący układ $\text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ +(wartości przedstawiono malejąco), co podobnie jak wyniki uzyskane dla profili glebowych pozwala zaliczyć badane gleby do gleb sorpcyjnie nasyconych. Najwyższa zawartość 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 zawartość wyżej wymienionych kationów została oznaczona w próbce numer 11.

Stosunek kationów Ca^{2+} do Mg^{2+} mieścił się w zakresie od 1,12 do 113,18. Najwyższą wartość przyjął w próbce numer 9, a najniższą w próbce numer 15. Stosunek sumy kationów dwuwartościowych do sumy kationów jednowartościowych mieścił się w zakresie od 1,51 w próbce numer 11, co odpowiada bardzo wąskiemu stosunkowi, do 48,31 w próbce numer 9. Stosunek kationów Ca^{+2} do wymiennego K^+ , jest zróżnicowany. Jego najwyższa zawartość została oznaczona w próbce numer 9 (88,93), najniższa zaś w próbce numer 11 (3,00).

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 $21,41 \text{ cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$. Zróżnicowanie wartości sumy kationów zasadowych pomiędzy badanymi próbkami glebowymi, może być spowodowane zróżnicowanym stosowaniem nawozów na tym obszarze.

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 hydrolitycznej w badanych próbkach wynosiła $0,82 \text{ cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$, są to wartości zbliżone do wartości uzyskanych dla profili glebowych.

Stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami w badanych próbkach mieścił się w zakresie od 75,48 % do 98,25 %. Najwyższą wartość oznaczono w próbce numer 7, a najniższy została oznaczony w próbce numer 11. Średni stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego w badanych próbkach wynosił 93,06 % (tabela 25), co wskazuje na dobrą agrotechnikę badanych gleb.

4.3.4. Całkowita zawartość metali ciężkich (Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Mn, Hg)

Tabela 26. Całkowita zawartość metali ciężkich w badanych próbkach glebowych

| Numer próbny | Fe [g·kg ⁻¹] | Pb [mg·kg ⁻¹] | Cu [mg·kg ⁻¹] | Ni [mg·kg ⁻¹] | Zn [mg·kg ⁻¹] | Mn [g·kg ⁻¹] | Hg [mg·kg ⁻¹] |
|--------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 1 | 23,40 | 0,98 | 21,71 | 11,01 | 65,19 | 0,66 | 0,13 |
| 2 | 23,43 | 0,52 | 26,08 | 10,73 | 66,47 | 0,74 | 0,12 |
| 3 | 26,85 | 0,22 | 12,87 | 9,74 | 49,35 | 0,70 | 0,11 |
| 4 | 27,02 | 0,39 | 9,51 | 11,31 | 22,52 | 0,98 | 0,12 |
| 5 | 33,61 | 0,99 | 12,41 | 9,25 | 47,12 | 1,17 | 0,18 |
| 6 | 15,96 | 1,33 | 8,90 | 9,60 | 34,76 | 1,15 | 0,25 |
| 7 | 47,32 | 1,24 | 10,02 | 12,71 | 91,82 | 2,52 | 0,17 |
| 8 | 5,90 | 1,98 | 7,39 | 8,04 | 125,22 | 1,18 | 0,56 |
| 9 | 34,79 | 1,22 | 7,45 | 11,32 | 90,81 | 0,87 | 0,17 |
| 10 | 30,37 | 1,08 | 7,06 | 10,47 | 52,23 | 1,57 | 0,17 |
| 11 | 29,03 | 1,11 | 10,56 | 9,30 | 36,30 | 1,14 | 0,27 |
| 12 | 22,48 | 1,40 | 11,14 | 7,95 | 43,93 | 1,01 | 0,16 |
| 13 | 15,46 | 1,22 | 7,63 | 7,67 | 31,73 | 1,16 | 0,17 |
| 14 | 32,59 | 0,57 | 11,21 | 8,93 | 28,37 | 1,37 | 0,17 |
| 15 | 38,07 | 1,18 | 8,10 | 6,17 | 20,41 | 1,23 | 0,29 |
| 16 | 21,59 | 1,34 | 7,36 | 6,95 | 35,53 | 0,89 | 0,31 |
| 17 | 24,09 | 1,56 | 7,50 | 6,65 | 28,70 | 1,49 | 0,14 |
| x̄ | 26,59 | 1,07 | 10,99 | 9,28 | 51,20 | 1,17 | 0,20 |

Zawartość metali ciężkich w badanych próbkach glebowych miała następującą kolejność (począwszy od zawartości najwyższych): Fe>Mn>Zn>Cu>Ni>Pb>Hg. Stwierdzono najniższą zawartość rtęci w próbce numer 3, a najwyższą dla żelaza w próbce numer 7. Podobnie jak w próbkach profilowych pierwiastkiem dominującym było żelazo.

Średnia zawartość żelaza w badanych próbkach glebowych wynosiła $26,59 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Najniższa zawartość wynosiła $5,90 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ w próbce 8, najwyższa wynosiła $47,32 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ w próbce 7. Średnia zawartość ołowiu to $1,07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najwyższa wartość to $1,98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ oznaczona w próbce numer 8, najniższa wartość $0,22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ została oznaczona w próbce glebowej numer 3. Średnia zawartość miedzi to $10,99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, jej najniższa wartość $7,06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ została oznaczona w próbce numer 10, najwyższa wartość została oznaczona w próbce numer 2 i wynosiła $26,08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Średnia zawartość niklu w badanym materiale wynosiła $9,28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, jego najwyższa wartość została oznaczona w próbce numer 7 i wyniosła $12,71 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ natomiast najniższa w próbce numer 15 i przyjęła wartość $6,17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Średnia zawartość cynku przyjęła wartość $51,20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najwyższe jego stężenie oznaczono w próbce numer 8 i wynosiło $125,22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najniższe zaś w próbce numer 15 i wynosiło $20,41 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Średnie stężenie manganu w badanych próbkach wynosiło $1,17 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ jego najwyższa wartość to $2,52 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ w próbce numer 7, wartość najniższa wynosiła $0,66 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ w próbce numer 1. Średnia zawartość rtęci w badanych próbkach glebowych wynosiła $0,20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najwyższa jej wartość została oznaczona w próbce numer 8 i wynosiła $0,56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ najniższa natomiast w próbce numer 3 i przyjęła wartość $0,11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (tabela 26). W porównaniu do próbek profilowych, w próbkach powierzchniowych oznaczono wyższe zawartości miedzi, niklu oraz cynku.

4.2.5. Zawartość bioprzyswajanych form metali ciężkich (Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Cr)

Tabela 27. Zawartość bioprzyswajalnych metali ciężkich w badanych próbkach glebowych.

| Numer próby | Fe [mg·kg ⁻¹] | Pb [mg·kg ⁻¹] | Cu [mg·kg ⁻¹] | Ni [mg·kg ⁻¹] | Zn [mg·kg ⁻¹] | Cr [mg·kg ⁻¹] |
|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 0,24 | 0,14 | 0,36 | 0,02 | 0,88 | b.d.l |
| 2 | 0,42 | 0,15 | 0,42 | 0,02 | 0,98 | b.d.l |
| 3 | 0,79 | 0,14 | 0,22 | 0,02 | 0,58 | b.d.l |
| 4 | 0,41 | 0,14 | 0,22 | 0,02 | 0,55 | b.d.l |
| 5 | 0,19 | 0,15 | 0,23 | 0,02 | 1,40 | b.d.l |
| 6 | 0,27 | 0,15 | 0,27 | 0,04 | 1,54 | b.d.l |
| 7 | 0,26 | 0,14 | 0,28 | 0,02 | 0,98 | b.d.l |
| 8 | 0,36 | 0,19 | 0,32 | 0,09 | 1,61 | b.d.l |
| 9 | 0,24 | 0,14 | 0,20 | 0,01 | 0,51 | b.d.l |
| 10 | 0,21 | 0,14 | 0,21 | 0,01 | 0,50 | b.d.l |
| 11 | 0,18 | 0,17 | 0,29 | 0,06 | 1,50 | b.d.l |
| 12 | 0,24 | 0,17 | 0,24 | 0,01 | 1,06 | b.d.l |
| 13 | 0,19 | 0,17 | 0,27 | 0,04 | 1,32 | b.d.l |
| 14 | 0,23 | 0,15 | 0,29 | 0,02 | 0,65 | b.d.l |
| 15 | 0,20 | 0,17 | 0,22 | 0,02 | 0,97 | b.d.l |
| 16 | 0,26 | 0,18 | 0,31 | 0,06 | 1,47 | b.d.l |
| 17 | 0,26 | 0,16 | 0,28 | 0,02 | 0,56 | b.d.l |
| Średni udział form bioprzyswajalnych w stosunku do całkowitej zawartości | 0,001 % | 14,52 % | 2,48% | 0,32% | 1,96% | b.d.l |

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 w próbce numer 8 i wynosiła 1,61 mg·kg⁻¹ (tabela 27).

Średni całkowity udział form bioprzyswajanych w całkowitych zawartościach metalu pochodzących z powierzchniowych próbek glebowych wynosił: 0,001 % (Fe), 14,52% (Pb), 2,48% (Cu), 0,32% (Ni) oraz 1,96 % (Zn).

4.4. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE MATERIAŁU ROŚLINNEGO

4.4.1. Całkowita zawartość metali ciężkich (Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Mn, Hg)

Tabela 28. Całkowita zawartość metali ciężkich w badanym materiale roślinnym

| Numer próby materiału roślinnego | Fe [g·kg ⁻¹] | Pb [mg·kg ⁻¹] | Cu [mg·kg ⁻¹] | Ni [mg·kg ⁻¹] | Zn [mg·kg ⁻¹] | Mn [g·kg ⁻¹] | Hg [mg·kg ⁻¹] |
|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| r6 | 19,04 | 0,00 | 0,24 | 0,22 | 0,03 | 0,71 | 0,13 |
| r7 | 23,37 | 1,02 | 11,92 | 8,40 | 151,67 | 1,12 | 0,08 |
| r2 | 12,74 | 0,30 | 12,91 | 8,03 | 71,74 | 0,45 | 0,10 |
| r17 | 27,41 | 0,05 | 28,61 | 8,08 | 121,67 | 0,83 | 0,08 |
| r11 | 34,97 | 0,49 | 11,30 | 8,62 | 72,97 | 1,24 | 0,07 |
| ̄x | 23,50 | 0,37 | 12,99 | 6,67 | 83,61 | 0,87 | 0,09 |

Zawartość metali w materiale roślinnym miała następującą kolejność (malejąco): Fe> Mn>Zn>Cu>Ni>Pb>Hg. Najniższa zawartości została oznaczona dla ołowiu w próbce numer r6 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 r11. 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 r6. Średnia zawartość miedzi to $12,99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, jej najniższa wartość $0,24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ została oznaczona w próbce numer r6, najwyższa wartość została oznaczona w próbce numer r17 i wynosiła $28,61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Średnia zawartość niklu w badanym materiale wynosiła $6,67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, jego najwyższa wartość została oznaczona w próbce numer r 11 i wyniosła $8,62 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ natomiast najniższa w próbce r 6 i przyjęła wartość $0,22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Średnia zawartość cynku przyjęła wartość $83,61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najwyższe jego stężenie oznaczono w próbce numer r 7 i wyniosło $151,67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najniższe zaś w próbce numer r 6 i wyniosło $0,03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Średnie stężenie manganu w badanych próbkach wynosiło $0,87 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, jego najwyższa wartość to $1,24 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ w próbce numer r 11, wartość najniższa wynosiła $0,45 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ w próbce numer r2. Średnia zawartość rtęci w badanych próbkach roślinnych wynosiła $0,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najwyższa jej wartość została oznaczona w próbce numer r6 i wynosiła $0,13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najniższa natomiast w próbce numer r 11 i przyjęła wartość $0,07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (tabela 28).

4.4.2. Zawartość form bioakumulacyjnych metali ciężkich (Fe, Pb, Cu, Ni, Zn, Cr)

Tabela 29. Zawartość bioakumulacji metali ciężkich w badany materiale roślinnym [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$].

| Numer próby materiału roślinnego | Fe [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] | Pb [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] | Cu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] | Ni [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] | Zn [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] | Cr [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] |
|--|--|--|--|--|--|--|
| r6 | 0,12 | 0,11 | 0,26 | 0,02 | 0,73 | b.d.l |
| r7 | 0,12 | 0,15 | 0,21 | 0,02 | 0,78 | b.d.l |
| r2 | 0,07 | 0,14 | 0,16 | 0,02 | 0,43 | b.d.l |
| r17 | 1,06 | 0,14 | 0,23 | 0,03 | 0,74 | b.d.l |
| r11 | 0,44 | 0,15 | 0,18 | 0,05 | 0,53 | b.d.l |
| Średni udział form bioakumulacyjnych w stosunku do ich całkowitej zawartości | 0,002% | 37,18% | 1,60% | 0,40% | 0,77% | b.d.l |

Najniższa zawartość bioakumulacyjnych form metali ciężkich została oznaczona dla niklu i wynosiła $0,02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Wartość ta została oznaczona w próbkach numer r6, r7 i r2. Najwyższa wartość została oznaczona dla żelaza i wynosiła $1,06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Została oznaczona w próbce numer r17 (tabela 29).

Średni całkowity udział form bioakumulacyjnych 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).

4.5. ANALIZY STATYSTYCZNE BADANYCH GLEB

W celu sprawdzenia postawionych hipotez przeprowadzono analizy statystyczne przy użyciu programu Statistica 13. Za jego pomocą obliczono współczynnik korelacji pomiędzy zawartością analizowanych pierwiastków a właściwościami fizykochemicznymi w próbkach glebowych, wyliczono podstawowe statystyki opisowe, takie jak: średnia arytmetyczna (\bar{x}), wartość minimalna (min) oraz maksymalna (max), kurtoza, odchylenie standardowe (SD) oraz szereg analiz korelacji ze współczynnikiem r Pearsona. Za poziom istotności przyjęto $\alpha = 0,05$, jednakże wyniki z przedziału $0,05 < p < 0,1$ uznawano za istotne na poziomie tendencji statystycznej. 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.

Tabela 30. Podstawowe miary statystyczne zawartości metali w badanych próbkach glebowych

| Miara | Fe [g·kg ⁻¹] | Pb [mg·kg ⁻¹] | Cu [mg·kg ⁻¹] | Ni [mg·kg ⁻¹] | Zn [mg·kg ⁻¹] | Mn [g·kg ⁻¹] | Hg [mg·kg ⁻¹] |
|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| \bar{x} | 26,59 | 1,07 | 10,99 | 9,28 | 51,20 | 1,17 | 0,20 |
| min. | 5,90 | 0,22 | 7,06 | 6,17 | 20,41 | 0,66 | 0,11 |
| max. | 47,32 | 1,98 | 26,08 | 12,71 | 125,22 | 2,52 | 0,56 |
| Kurtoza | 0,00 | 0,44 | 4,24 | -0,79 | 1,45 | 0,01 | 6,34 |
| SD | 9,29 | 0,44 | 5,10 | 1,80 | 27,78 | 0,42 | 0,11 |
| CV (%) | 0,03 | 41,29 | 46,38 | 19,37 | 54,25 | 0,04 | 51,58 |

Obliczona dodatnia wartość kurtozy dla żelaza, ołowiu, miedzi, cynku, manganu oraz rtęci informuje, że istnieje duża koncentracja wyników wokół średniej, czyli większość wyników jest podobnych do siebie. Kurtoza przyjęła ujemną wartość tylko dla zawartości niklu w badanych próbkach glebowych, co świadczy o różnicach w otrzymanych wynikach. Obliczone odchylenie standardowe dla badanych próbek glebowych jest najwyższe dla cynku, najniższa jego wartość została obliczona dla rtęci. Statystyka ta informuje w jakiej odległości uzyskane wyniki są rozrzucone od średniej (tabela 30).

Tabela 31. Podstawowe miary statystyczne zawartości metali w badanym materiale roślinnym

| Miara | Fe [g·kg ⁻¹] | Pb [mg·kg ⁻¹] | Cu [mg·kg ⁻¹] | Ni [mg·kg ⁻¹] | Zn [mg·kg ⁻¹] | Mn [g·kg ⁻¹] | Hg [mg·kg ⁻¹] |
|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| \bar{x} | 23,50 | 0,37 | 12,99 | 6,67 | 83,61 | 0,87 | 0,09 |
| min. | 12,74 | 0,00 | 0,24 | 0,22 | 0,03 | 0,45 | 0,07 |
| max. | 34,97 | 1,02 | 28,61 | 8,62 | 151,67 | 1,24 | 0,13 |
| Kurtoza | 0,00 | 0,90 | 2,20 | 4,91 | 0,16 | 0,00 | 1,20 |
| SD | 7,52 | 0,37 | 9,06 | 3,23 | 51,61 | 0,29 | 0,02 |
| CV (%) | 0,03 | 99,90 | 69,74 | 48,45 | 61,73 | 0,03 | 22,43 |

Podstawowe miary statystyczne zostały także obliczone dla zawartości metali w badanym materiale roślinnym. Obliczona została dodatnia wartość kurtozy dla wszystkich oznaczanych metali w materiale roślinnym. Istnieje zatem duża koncentracja wyników wokół średniej, czyli większość wyników jest podobnych do siebie. Obliczone odchylenie standardowe dla badanych próbek roślinnych jest najwyższe dla cynku, najniższa jego wartość została obliczona dla rtęci. Statystyka ta informuje w jakiej odległości uzyskane wyniki są rozrzucone od średniej (tabela 31).

Podstawowe miary statystyczne zostały także obliczone dla zawartości form bioprzyswajalnych pierwiastków w badanych próbkach gleby oraz form bioakumulacyjnych w badanym materiale roślinnym.

Tabela 32. Podstawowe miary statystyczne zawartości bioprzyswajalnych form metali w badanych próbkach glebowych [mg·kg⁻¹]

| Miara | Fe [mg·kg ⁻¹] | Pb [mg·kg ⁻¹] | Cu [mg·kg ⁻¹] | Ni [mg·kg ⁻¹] | Zn [mg·kg ⁻¹] |
|-----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| \bar{x} | 0,29 | 0,16 | 0,27 | 0,03 | 1,00 |
| min. | 0,18 | 0,14 | 0,20 | 0,01 | 0,50 |
| max. | 0,79 | 0,19 | 0,42 | 0,09 | 1,61 |
| Kurtoza | 8,68 | -0,60 | 1,20 | 1,91 | -1,54 |
| SD | 0,14 | 0,02 | 0,06 | 0,02 | 0,39 |
| CV (%) | 49,34 | 10,77 | 20,98 | 68,92 | 38,95 |

Ujemne wartości kurtozy zostały obliczone dla ołowiu i cynku, świadczy to o rozproszeniu uzyskanych wyników od średniej. Dla pozostałych metali otrzymano kurtozę dodatnią, czyli większość wyników jest podobnych do siebie. Obliczone odchylenie standardowe, najniższą wartość przyjęło dla zawartości bioprzywajalnego ołowiu w badanych próbkach glebowych. Największa wartość została obliczona dla zawartości cynku (tabela 32).

Tabela 33. Podstawowe miary statystyczne zawartości bioakumulacyjnych form metali w badanym materiale roślinnym [mg·kg⁻¹]

| Miara | Fe [mg·kg ⁻¹] | Pb [mg·kg ⁻¹] | Cu [mg·kg ⁻¹] | Ni [mg·kg ⁻¹] | Zn [mg·kg ⁻¹] |
|-----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| \bar{x} | 0,36 | 0,14 | 0,21 | 0,03 | 0,64 |
| min. | 0,07 | 0,11 | 0,16 | 0,02 | 0,43 |
| max. | 1,06 | 0,15 | 0,26 | 0,05 | 0,78 |
| Kurtoza | 2,44 | 4,03 | -1,49 | 1,39 | -1,97 |
| SD | 0,38 | 0,01 | 0,04 | 0,01 | 0,13 |
| CV (%) | 104,12 | 10,37 | 17,79 | 45,32 | 20,95 |

Dodatnia kurtoza została obliczona dla zawartości bioakumulacyjnych żelaza, ołowiu oraz niklu w badanym materiale roślinnym, co świadczy o dużej koncentracji wyników wokół średniej. Ujemna wartość została obliczona dla zawartości miedzi oraz cynku, co wskazuje na większe rozproszenie uzyskanych wyników. Największa wartość odchylenia standardowego została obliczona dla zawartości bioakumulacyjnych żelaza w badanym materiale roślinnym, a najniższa jego wartość została obliczona dla zawartości ołowiu i niklu (tabela 33).

Współczynniki korelacji Personna (R) wykorzystane zostały do określenia związku pomiędzy zawartością badanych pierwiastków, a wybranymi właściwościami fizykochemicznymi badanych próbek. Jest to współczynnik, który określa poziom zależności liniowej między zmiennymi losowymi. Im większa jest jego wartość bezwzględna, tym silniejsza jest zależność liniowa między zmiennymi. 0 - oznacza brak liniowej zależności, dodatnia – oznacza zależność istotną statystycznie, a ujemny – oznacza zależność nieistotną statystycznie między cechami. Wykonana analiza wykazała istotny statystycznie wpływ zawartości pierwiastków na większość wybranych właściwości badanych gleb.

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 pierwiastków. Stwierdzono istotną statystycznie zależność między zawartością żelaza a zawartością frakcji pyłowej oraz ilowej. Istotną statystycznie zależność zaobserwowano między zawartością miedzi a wartością pH_{H_2O} , zawartością $CaCO_3$, azotu ogółem oraz zawartości kationów wymiennych Ca^{2+} i Mg^{2+} . Zawartość bioprzywajalnego żelaza zależała istotnie statystycznie od wartości pH_{H_2O} oraz kationów Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} . Na zawartość bioprzywajalnej miedzi

istotnie statystycznie wpływała zawartość CaCO₃ (0,784) oraz azotu ogółem (0,795).

Tabela 34. Współczynnik korelacji pomiędzy zawartością analizowanych pierwiastków a właściwościami fizykochemicznymi w próbkach glebowych

| | Piasek 2,0- 0,05mm | Pył 0,05- 0,002mm | H <0,002mm | H ₂ Odest KCl | 1 M KCl | Wartość λ [μS·cm ⁻¹] | Zawartość CaCO ₃ [%] | C _{org} [%] | %próchnicy | N _{ogółem} [%] | Kationy wymienne [cmol(+) kg ⁻¹] | | | | |
|---|--------------------------|----------------------|---------------|-----------------------------|------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------|----------------------------|---|-----------------|-----------------|------------------|-------|
| | | | | | | | | | | | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ⁺ | Mg ²⁺ | |
| Całkowita zawartość [mg kg ⁻¹] | Fe | -0,511 | 0,512 | 0,448 | -0,135 | 0,082 | -0,186 | 0,004 | 0,004 | -0,194 | 0,311 | 0,242 | 0,200 | 0,243 | |
| | Pb | 0,355 | -0,358 | -0,296 | -0,705 | 0,024 | 0,048 | 0,423 | 0,423 | 0,084 | 0,065 | 0,378 | 0,259 | 0,381 | |
| | Cu | 0,060 | -0,038 | -0,244 | 0,420 | 0,521 | -0,136 | 0,755 | 0,112 | 0,112 | 0,592 | 0,210 | 0,366 | 0,479 | 0,582 |
| | Ni | -0,018 | 0,035 | -0,132 | 0,336 | 0,209 | 0,001 | 0,102 | -0,136 | -0,136 | 0,091 | 0,106 | 0,274 | 0,335 | 0,343 |
| | Zn | 0,695 | -0,683 | -0,726 | -0,333 | 0,144 | -0,270 | -0,009 | 0,067 | 0,067 | 0,154 | 0,063 | 0,055 | 0,204 | 0,025 |
| | Mn | -0,131 | 0,138 | 0,060 | -0,451 | 0,304 | -0,046 | -0,270 | 0,107 | 0,107 | -0,008 | 0,176 | 0,169 | 0,038 | 0,101 |
| Zawartość form bioprzyszłych [mg kg ⁻¹] | Hg | 0,727 | -0,732 | -0,611 | -0,477 | 0,165 | -0,241 | 0,281 | 0,281 | -0,163 | 0,156 | 0,253 | 0,274 | 0,338 | |
| | Fe | 0,234 | -0,234 | -0,206 | 0,425 | 0,063 | -0,041 | -0,011 | -0,361 | -0,052 | 0,379 | 0,646 | 0,431 | 0,478 | |
| | Pb | 0,355 | -0,368 | -0,204 | -0,378 | 0,207 | -0,298 | 0,014 | 0,318 | 0,006 | 0,108 | 0,258 | 0,184 | 0,334 | |
| | Cu | 0,278 | -0,250 | -0,492 | -0,001 | 0,435 | -0,225 | 0,784 | 0,344 | 0,795 | 0,244 | 0,076 | 0,356 | 0,335 | |
| | Ni | 0,566 | -0,567 | -0,497 | -0,178 | 0,065 | -0,243 | 0,106 | 0,302 | 0,012 | 0,067 | 0,171 | 0,149 | 0,194 | |
| | Zn | 0,373 | -0,377 | -0,297 | -0,093 | 0,123 | -0,162 | 0,169 | 0,557 | 0,557 | 0,004 | 0,021 | 0,050 | 0,023 | 0,017 |



4.6. OCENA ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W BADANYCH GLEBACH

W prowadzonych badaniach wykonane zostały 2 profile glebowe. Próbki pobrane z tych profili były analizowane na zawartość metali ciężkich a, średnie zawartości danego metalu w skale macierzystej były wykorzystane w obliczeniach jako wartości tła geochemicznego.

Do oceny gleby wykorzystuje się kilka podstawowych wskaźników: współczynnik zanieczyszczenia (CF), indeks geoakumulacji (Igeo), wskaźnik wzbogacenia (EF).

Współczynnik zanieczyszczenia (CF) ocenia wpływ antropogeniczny na środowisko glebowe.

Tabela 35. Wskaźnik zanieczyszczenia (CF) w badanych próbkach glebowych

| | Fe | Pb | Cu | Ni | Zn | Mn | Hg |
|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| x | 1,02 | 0,93 | 1,28 | 1,99 | 7,27 | 1,14 | 0,86 |
| min. | 0,44 | 0,28 | 1,31 | 1,77 | 6,72 | 1,02 | 0,59 |
| max. | 1,32 | 0,95 | 1,44 | 2,50 | 19,69 | 1,85 | 2,26 |
| SD | 1,36 | 0,96 | 1,44 | 4,02 | 3,85 | 1,43 | 0,33 |

Obliczony współczynnik zanieczyszczenia (CF) zgodnie z klasyfikacją Håkanson [1980] wskazuje na niski poziom zanieczyszczenia badanych próbek ołowiem oraz rtęcią. Umiarkowany stopień zanieczyszczenia według tego wskaźnika został oznaczony dla żelaza, miedzi niklu oraz manganu. Wyznaczony współczynnik skażenia (CF) wskazuje na niskie lub umiarkowane zanieczyszczenie pierwiastkami metalicznymi, a tym samym świadczy o umiarkowanym wpływie czynników antropogenicznych na środowisko glebowe. Bardzo wysoki współczynnik, został wskazany tylko dla cynku (tabela 35).

Indeks geoakumulacji (Igeo), określa stopień zawartości pierwiastków metalicznych w glebie. Porównuje on zawartość danego metalu w próbce z jego naturalną zawartością w skale macierzystej (tło geochemiczne). Pierwotnie został zdefiniowany przez Müllera (1969) dla stężeń metali we frakcji dwumikronowej.

Tabela 36. Indeks geoakumulacji (Igeo) w badanych próbkach glebowych

| | Fe | Pb | Cu | Ni | Zn | Mn | Hg |
|------|------|-------|------|-------|------|------|-------|
| x | 8,67 | -0,09 | 1,80 | 1,46 | 2,38 | 5,90 | -1,49 |
| min. | 7,73 | -1,49 | 1,40 | 1,16 | 1,15 | 5,46 | -2,51 |
| max. | 9,05 | 0,44 | 2,50 | 1,63 | 3,19 | 6,36 | -0,46 |
| SD | 7,63 | -0,87 | 1,08 | -0,27 | 2,13 | 4,92 | -1,65 |

Uzyskane wyniki indeksu geoakumulacji (Igeo) w badanych próbkach glebowych zgodnie z kryteriami Müllera [1969], klasyfikują badany obszar jako nie zawierający ołowiu i rtęci, 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. Jego wynik pozwala na ocenę stopnia akumulacji pierwiastków metalicznych w poziomach profilu glebowego. Aby obliczyć jego wartość wykorzystano do obliczeń wyniki z analizy zawartości żelaza oznaczonych dla poszczególnych próbek glebowych.

Tabela 37. Wskaźnik wzbogacenia (EF) w próbkach profili glebowych

| | Pb | Cu | Ni | Zn | Mn | Hg |
|------|------|------|------|------|------|------|
| x | 1,09 | 0,80 | 0,51 | 0,14 | 0,90 | 1,18 |
| min. | 1,38 | 0,76 | 0,53 | 0,05 | 0,71 | 0,42 |
| max. | 3,53 | 0,91 | 0,56 | 0,20 | 0,98 | 2,24 |
| SD | 1,42 | 0,95 | 0,34 | 0,35 | 0,95 | 4,10 |

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 dla cynku.

5. DYSKUSJA

5.1. MATERIAŁ GLEBOWY

Gleba jest podstawowym środowiskiem życia wielu roślin i zwierząt. Ważne, aby zawierała odpowiednią ilość składników odżywczych w przyswajalnej formie dla roślin [Mocek 2015]. Powinna ona charakteryzować się także odpowiednią miąższością, a także być odpowiednio luźna, aby zapewnić korzeniom rozrost i przenikanie. Niezbędne jest też odpowiednie pH oraz temperatura. Na jakość gleb wpływają następujące właściwości: biologiczne, fizyczne oraz chemiczne. Są one ze sobą powiązane, każda z nich jest równo ważna i każda z nich wzajemnie na siebie oddziałuje [Karlen i in. 2003].

Mady właściwe to gleby wytworzone z utworów aluwialnych, a zasięgi ich występowania pokrywają się najczęściej z okresowo zalewanymi obszarami teras rzecznych [Dąbkowska – Naskręt 1990, Bednarek i Jankowski 2006, Michalski 2013]. Badane profile glebowe (Łęgnowo Wieś), zostały zaklasyfikowane jako mady właściwe próchniczne, podobnie jak próbki z tego samego terenu opisane w badaniach prowadzonych przez Dąbkowska- Naskręt [1990].

Uziarnienie jest podstawowym wyznacznikiem określającym pozycję systematyczną gruntów [Dobrzański i in. 1977, Kowalkowski i Brogowski 1983]. Wpływa na procesy, które zachodzą w środowisku glebowym, a rodzaj gruntu oddziałuje na stopień mineralizacji azotu i węgla [Hassink i in. 1993]. Wielkość ziarna jest podstawową właściwością gleby. Ważną rolę odgrywają bezwzględne i względne rozmiary ziaren gleby, gdyż wpływają one na wiele właściwości gleby, a zwłaszcza na właściwości fizyczne, i fizykochemiczne i chemiczne, a tym samym na jej użyteczność [Uziak i Klimowicz 2000]. W badaniach prowadzonych przez Bednarek i in [2004] oraz Mocka [2015], przeważała frakcja pyłowa i składała się ona głównie z kwarcu i bezpostaciowej krzemionki.

Składniki te poprawiają właściwości fizyczne gleby, takie jak zwiększanie się retencji wodnej, podsiąku kapilarnego i ułatwiają tworzenie agregatów glebowych. Podobne wyniki zawartości poszczególnych frakcji zostały otrzymane w badanych próbkach gleb z Łęgnowa Wieś. Średnia zawartość frakcji pyłowej wyniosła ponad 70 %. Badane profile glebowe oraz próbki powierzchniowe, można zaliczyć do utworów bezszkieletowych o znaczącym udziale frakcji pyłowej, w której dominowała podfrakcja pyłu drobnego, podobnie jak w badaniach Dąbkowskiej – Naskręt [1990]. Uziarnienie gleb to czynnik, który znacząco wpływa na ilość zanieczyszczeń, które mogą nagromadzić się w badanych gruntach. Badane próbki zaliczyć można do gleb gliniastych, co według kategorii ciężkości agrotechnicznej pozwala na zaklasyfikowanie ich do gleb średnich [PTG 2019]. Gлина piaszczysta została oznaczona w 5,88 % badanych próbek, pył zwykły w 11,76 % próbek, pył gliniasty w 82,36 % wszystkich próbek. Przy niedoborze wilgoci, gleby te mogą być trudne do uprawy. Jednak najczęściej uprawia się je łatwo, gdyż magazynują znaczne ilości wody. Badania prowadzone przez Murawską i in. [1997] na glebach z obszaru kujawsko-pomorskiego wykazały, że badane gleby były zróżnicowane pod względem uziarnienia, od piasku luźnego do gliny lekkiej pylastej, zawierając od 3 do 26 % frakcji koloidalnej.

Odczyn gleby jest cechą, która decyduje o przebiegu licznych procesów w glebie. Jego wartość ma wpływ na rozwój i bytowanie mikroorganizmów glebowych, zdolność sorpcyjną gleby, dostępność oraz przyswajalność składników pokarmowych, a także biodostępność i fitotoksyczność metali ciężkich [Kończak- Konarkowska i Kuziak 2000]. Wartość pH jest jednym z czynników decydujących o rozpuszczalności metali ciężkich w glebie, jest ona wyższa w zakresie odczynów kwaśnych, a zmniejsza się wraz ze wzrostem wartości pH [Karczewska 2008]. Uzyskane wyniki pH w przeprowadzonych badaniach próbek gleb z Łęgnowa były zbliżone do wyników uzyskanych przez Handzel i in. [2017], mieściły się w przedziale od 7,35 do 7,70. Wyniki Handzel

i in. [2017] w próbkach gleb obszarów około przemysłowych wykazały odczyn obojętny, a wartość pH była w przedziale od 6,82 do 7,27. Badania przeprowadzone przez Kozieł i in. [2017] wskazują, że wartość pH gleb o uziarnieniu pyłu gliniastego mieszczą się w przedziale od 4,3 do 5,8. Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi przez Piekarczyk i in. [2011] średnie pH gleb lekkich oznaczone przy użyciu 1M KCl wynosi 6,5, co pozwala na zaklasyfikowanie ich do gleb o odczynie lekko kwaśnym. W innych badaniach prowadzonych również przez Piekarczyk [2013] kwasowość wymienna w glebach lekkich kształtuje się w zakresie od wartości pH 5,1 do 5,4 co odpowiada odczynowi kwaśnemu. Wyższe wartości pH i odczyn obojętny lub zasadowy badanych utworów glebowych mogą być związane z obecnością węglanu wapnia.

Węglan wapnia jest składnikiem, który pełni wiele ważnych funkcji między innymi działa strukturotwórczo na glebę oraz pośrednio uczestniczy w tworzeniu się trwałych substancji organicznych (połączenia humusu z mineralną częścią gleby) odpornych na procesy mineralizacji [Bieniek i Łachacz 2012].

Materia organiczna jest jednym z najważniejszych składników fazy stałej gleb, powstającym na drodze przemian substancji organicznych, zachodzących w określonych warunkach klimatycznych [Gonet 2007; Gonet i in. 2015]. Stanowi ona obok części mineralnych podstawowy, składowy element powierzchniowego, produktywnego poziomu glebowego. Jest mieszaniną wielu mniej lub bardziej złożonych związków zawierających w swej budowie węgiel organiczny [Kabała 2015, Kalisz i Łachacz 2011].

W badaniach przeprowadzonych przez Murawską i in. [1997], na glebach rolniczych Wierzchucinka, zawartość węgla organicznego wahała się w przedziale 0,3 -11,9 %. Była większa niż w próbkach glebowych z Łęgnowa Wieś, w których przyjęła średnią wartość 2,22 %. Mniejsze w porównaniu

do otrzymanych wyników wykazali Krzaklewski i in. [2016], w swoich badaniach prowadzonych na glebach przemysłowych, gdzie zawartość węgla organicznego wynosiła od 0,25 % do 0,99 %, średnio 0,47 %. Spychaj-Fabisiak i in. [2007] donoszą, że w badaniach przeprowadzonych na glebach lekkich zawartość węgla organicznego wynosiła 0,76 %. W badaniach prowadzonych przez Woś i in. [2014] na glebach dawnej kopalni „Piaseczno” zawartość próchnicy mieściła się w przedziale od 0,67 % do 1,03 %. Gleby o dużej zawartości próchnicy lepiej zatrzymują metale ciężkie ograniczając przy tym ich mobilność. Odwrotnie jest w glebach, które mają małą zawartość próchnicy. Niedobór próchnicy lub jej niewielka ilość powoduje pogorszenie struktury gleby [Gębski 1998]. Glebowa materia organiczna stanowi źródło węgla, który jest dostarczycielem energii i składników pokarmowych, to natomiast wpływa na zwiększenie różnorodności biologicznej gleb i intensyfikuje procesy zachodzące w glebie [Duval i in. 2018].

W naturalnych warunkach najbardziej zasobne w węglan wapnia są gleby wapienne [Dong i in. 2014]. Badania Sosulskiego i in. [2008] donoszą, że węglan wapnia korzystnie wpływał na odczyn badanych próbek gleby. Zawartość węglanu wapnia powoduje zmianę odczynu gleby na zasadowy, co zmniejsza mobilność pierwiastków w glebie. Potwierdzają to badania prowadzone przez Rice [1975], gdzie aby zmniejszyć ilość glinu w glebie użyto węglanu wapnia. W badanych glebach zawartość węglanu wapnia wynosiła od 0,18 % do 0,66 %, średnio 0,34 %. Wyższe wyniki dla próbek gleb przemysłowych w porównaniu do badanych próbek otrzymali Charzyński i in. [2011]. W ich badaniach zawartość węglanu wapnia była zróżnicowana i wynosiła od 0,41 % do 22,7 %.

Jednym ze źródeł azotu w glebach obok materii organicznej jest atmosfera, jej powierzchniowa warstwa może zawierać nawet 3 tony N na hektar [Stevenson 1965]. Badania prowadzone przez Krzaklewskiego i in. [2016] na glebach terenu dawnej kopalni siarki, wskazują, że zawartość azotu wynosiła

od 0,03 % do 0,15 % (średnio 0,06 %). Czekała [2010] w swoich badaniach wykazał, że zawartość azotu wynosiła 0,056 %. W badanych próbkach z obszaru Łęgnowo Wieś, zawartość azotu mieściła się w przedziale od 0,13 % do 0,26 % i była zbliżona do wartości otrzymanych przez Krzaklewskiego i in. [2016]. Aktywność biologiczną gleby obrazuje stosunek C:N, przy wąskim zakresie wskazuje, że przeobrażenie masy organicznej i mineralizacja materii organicznej przebiega intensywnie [Fredel, Gabel 2001], a szeroki stosunek węgla do azotu może świadczyć o podwyższonym uwilgotnieniu terenu [Okruszko 1998]. W badaniach Krzaklewskiego i in. [2016], stosunek węgla do azotu C:N wynosił od 10 do 13. W badanych glebach Łęgnowa Wieś, natomiast był w zakresie od 7 do 19.

Stosunek węgla organicznego do zawartości azotu ogółem w próbkach glebowych wykorzystuje się także do oceny zdegradowania gleb. Wyliczany wskaźnik C:N jest proporcjonalny do wielkości zdegradowania obszaru gleb zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi. Klasyfikuje się go wedle następujących kryteriów: Stosunek C:N

8:1 – 10:1 gleba czysta

10:1- 17:1 gleba słabo zdegradowana

17:1 – 30:1 gleba średnio zdegradowana

30:1 – 45:1 gleba wysoko zdegradowana

> 45:1 gleba silnie zdegradowana [Baran i Turski 1996].

Według oceny tego wskaźnika, badane próbki zaklasyfikować można do trzech grup: próbki glebowe numer 1,2,3,10,14,17, próbki z profilu numer 1 z poziomu 2C oraz próbki z profilu numer 2 z poziomów A2,A3,A4,C jako gleby czyste. Próbki glebowe numer 4,5,6,7,8,9,12,13, 16, próbki z profilu numer 1 z poziomu 2A2 i 2AC oraz próbka z profilu numer 2 z poziomu Ap jako gleby

słabo zanieczyszczone. Do gleb średnio zdegradowanych klasyfikują się próbki numer 11 i 15 oraz próbki z profilu numer 1 poziomu Ap oraz Ah (tabela 22 i 30). Wielkość stosunku C:N jest bardzo ważna i decyduje o dostępności azotu, który jest uwalniany z rozkładu szczątków roślinnych. Im stosunek C:N jest mniejszy, tym rośliny mogą szybciej i lepiej korzystać z azotu. Szeroki stosunek C:N powoduje zbiałczanie azotu glebowego i nie może być on wykorzystywany przez rośliny [Kowalkowski, Swałdek, 1994]. Badania przeprowadzone przez Spychaj-Fabisiak i in. [2001], wskazują, że gleba o dużej zawartości węgla organicznego oraz azotu ogółem ogranicza straty azotu na drodze wymywania.

Stopień zasolenia gleb określa się poprzez oznaczenie przewodności elektrolitycznej. Wyróżniamy zasolenie pierwotne oraz wtórne. Zasolenie wtóre to wynik działalności antropogenicznej, natomiast pierwotne polega na gromadzeniu się soli pochodzącej ze skały macierzystej podczas procesów naturalnych [Greszta i in. 2002]. Badania przeprowadzone przez Fruzińską [2010] dowodzą, że wartość zasolenia gleby poniżej $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ są nieszkodliwe dla rozwoju i wzrostu roślin. Porównując do tego stwierdzenia wyniki badanych gleb Łęgnowa Wieś, nie stwierdzono przekroczenia wartości $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, średnia wartość przewodności elektrolitycznej była na poziomie $557,86 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. W glebach aglomeracji miejskiej badanych przez Fronczyk in. [2016] przewodność elektrolityczna mieściła się w zakresie od 0,52 do $1,79 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Badania prowadzone przez Krzaklewskiego i in. [2016] na glebach rekultywowanych po działalności kopalni siarki przewodność elektrolityczna wynosiła średnio $415 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (od 28 do $1338 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Kationowa pojemność wymienna, wskazuje na zdolności gleby do wymiennej adsorpcji kationów, jest ważną cechą gleby i może być użyta przy ocenie poziomu troficzności gleby [Jaworska, Długosz 1996; Maciaszek i in. 2009], stopnia jej zakwaszenia i odporności na degradację chemiczną [Skiba, Drewnik 1996] oraz do oceny jej jakości chemicznej [Gruba 2012]. Według

badaniach prowadzonych przez Kabała i in. [2013] na glebach Gór Stołowych średnia zawartość sumy kationów zasadowych wynosi 3–3,5 cmol(+)kg⁻¹. Według Filipka i in. [2006] wysycenia zasadami nie powinno przekraczać 70% w glebach ciężkich, 40 % w glebach lekkich. Porównując wyniki badań przeprowadzonych na glebach obszaru Łęgnowo Wieś do danych Filipka i in. [2006], wysycenie kompleksu sorpcyjnego jest wysokie, na co wpłynął szczególnie udział jonów wapnia i magnezu i przyjmuje wartości od 75,48 % do 98,25 %. Odpowiedni poziom wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami zasadniczo wpływa na zdolności buforowe gleb oraz zachowanie korzystnych warunków glebowych, takich jak struktura gleby, czy przebieg procesów gromadzenia materii organicznej [Pokojska 1997]. Poza tym stanowi również dobry wskaźnik odporności gleb na degradację [Grochowicz, 1997]. Kwasowość hydrolytyczna powiązana jest z jonami Al³⁺ oraz wodoru kompleksu sorpcyjnego i roztworu glebowego. Jest to miara wysycenia glebowego kompleksu sorpcyjnego wodorem [Ostrowska i in. 1991]. W badaniach Jaworskiej i in. [2008] stwierdzono przewagę kationów Ca⁺ nad pozostałymi kationami. Również Laskowski i Tołoczko [2001], w prowadzonych badaniach stwierdzają przewagę kationów wapnia nad Mg⁺, K⁺ oraz Na⁺. Podobne do powyższych wyników zostały otrzymane w badanych próbkach glebowych Łęgnowa Wieś, gdzie dominowały jony Ca²⁺. Kwasowość hydrolytyczna zbadana w różnych typach gleby przez Laskowskiego i Tołoczko [1995], wynosiła dla gleb leśnych od 4,80 do 9,40 me/100 g, dla gleb łąkowych od 2,40 do 4,40 me/100 g i dla gleb uprawnych od 3,10 do 4,40 me/100 g gleby. W badaniach gleb Gór Świętokrzyskich autorzy Kozłowski i Adwent [2011] oznaczyli kwasowość hydrolytyczną próbek średnio na poziomie 23,15 mEq·100g⁻¹ gleby, wartość minimalna wynosiła 15,02 mEq·100g⁻¹ gleby, natomiast maksimum wyniosło 42,31 mEq·100g⁻¹ gleby. W badanych próbkach średnia wartość kwasowości hydrolytycznej wynosiła 0,82 cmol(+)·kg⁻¹.

Zawartość metali ciężkich w środowisku przyrodniczym, często jest uzależniona od ilości ich wprowadzenia w wyniku przemysłowej i gospodarczej działalności człowieka [Mazur 1983]. Ich zawartość uwarunkowana jest także zasobnością skały macierzystej, procesami wietrzenia oraz przebiegiem procesów glebotwórczych. W wyniku długotrwałego oddziaływania zanieczyszczeń pochodzących z przemysłu zawartość metali ciężkich w glebach może znacznie wzrastać [Czarnowska 1980]. Liczne badania potwierdzają negatywny wpływ działalności przemysłowej na pobliskie gleby. Na terenie Łęgnowa Wieś Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa posiada punkt badawczy numer 59, dla którego przeprowadza podstawowe analizy tworząc Monitoring Chemizmu Gleb Ornych Polski. Próbkę do badań pobierane są co 5 lat, ostatnie wyniki zostały opublikowane w 2020 roku. Porównując wyniki badań IUNG do wyników uzyskanych dla badanych próbek, można stwierdzić, że średnia zawartość miedzi oraz niklu jest około pięciokrotnie wyższa, a średnia zawartość rtęci jest dwukrotnie wyższa niż w badaniach prowadzonych przez IUNG. Niższe średnie zawartość metali ciężkich badanych próbek glebowych uzyskane są dla ołowiu i cynku, w porównaniu do wyników uzyskanych dla punktu poboru 59 [IUNG 2020]. Badania przeprowadzone przez Murawską i in. [1997] na terenach przemysłowych, wykazały że zawartości niklu w badanych próbkach glebowych wynosiły odpowiednio: 3,3-16,7 mg · kg⁻¹. Według analiz zawartości makro- i mikropierwiastków, prowadzonych przez Handzel i in. [2017] mangan, miedź oraz cynk występują w próbkach w śladowych ilościach. Badania przeprowadzone przez Świercz i Zajecką [2017] na glebach przemysłowych Skarżyska Kamiennej, cechują się zawartością metali ciężkich na poziomie Cu: 2,0-261 mg/kg s.m., Zn: 9,0-352 mg/kg s.m, Pb: 2,0-1600 mg/kg s.m. Badania te były także prowadzone na glebach Kielc, gdzie zawartość metali była na poziomie: Cu: 2,40-134,2 mg/kg s.m., Zn: 17,2-1646 mg/kg s.m, Pb: 10,4-1428 mg/kg s.m. Al.-Khashman i Shawabkeh [2006] w badaniach prowadzonych na glebach w okolicy fabryki cementu oznaczyli podwyższone

stężenie ołowiu i cynku. Loska i in. [2004] prowadzili badania w największym ośrodku przemysłowym w Polsce, w którym badana gleba także miała podwyższoną zawartość ołowiu i rtęci. W warstwach powierzchniowych gleb pojezierza Południowo Bałtyckiego Różański [2009] oznaczył większą zawartość rtęci niż w skale macierzystej badanych próbek. Zwiększona ilość tego pierwiastka związana jest z wprowadzeniem jej do gleby w wyniku działania antropogenicznego. Średnia zawartość żelaza w badanych próbkach glebowych wynosiła $26,59 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, ołowiu $1,07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, miedzi $10,99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, niklu $9,28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, cynku $51,20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, manganu $1,17 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, rtęci $0,20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (tabela 26). W porównaniu do badań przeprowadzonych przez Świercz i Zajecką [2017] otrzymane wyniki zawartości metali ciężkich w próbkach gleb Łęgnowa Wieś są niskie.

Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Bydgoszczy w roku 2005 opublikował raport o stanie środowiska województwa kujawsko-pomorskiego, w którym podaje, że w żadnym z 23 stanowisk nie stwierdzono zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi. Ten sam raport zakwalifikował Zakłady Chemiczne „Zachem” S.A. jako Zakłady o dużym ryzyku wystąpienia awarii, które mogą powodować zagrożenie dla środowiska. Stąd uzasadnione jest, monitorowanie tego obszaru w zakresie zawartości metali ciężkich oraz ich form biodostępnych.

Zawartość biodostępnych form metali ciężkich w glebie ma wpływ na ich przyswajalność przez rośliny. Ich dostępność dla roślin zależy od czynników fizycznych, chemicznych oraz biologicznych [Ernst 1996]. Badania prowadzone przez Gębskiego [1998] donoszą, że biodostępność Cd i Zn jest mocno uzależniona od pH gleby. Ich mobilność wzrasta przy spadku pH poniżej 6,0. Miedź i ołów właściwość tę wykazują przy $\text{pH} < 5,0$. Blake i Goulding [2022] donoszą, że aktywność Cd rośnie przy $\text{pH} 6,0\text{--}5,5$. Zawartość Zn, Ni, Cu wzrasta przy $\text{pH} 5,5\text{--}5,0$, a Pb przy $\text{pH} < 4,5$. Badania

prorowadzone przez Nowak i Wojtasik [1997] pokazały, że zawartość przyswajalnego Cd była wyższa na glebie lekkiej w porównaniu do ciężkiej. Badania prowadzone przez Pagotto i in. [2001] wykazują, że miedź i ołów to metale o niskiej mobilności w glebie. Badania prowadzone przez Plak i in. [2016] nad zawartością bioprzyswajalnych form metali ciężkich w glebach obok zakładu przemysłu cementowego charakteryzują się zmiennością, a ich zawartość jest zależna od odległości od zakładu. Średni całkowity udział form przyswajanych w całkowitych zawartościach metalu pochodzących z próbek glebowych Łęgnowa Wieś wynosił: 0,001 % (Fe), 14,52 % (Pb), 2,48 % (Cu), 0,32 % (Ni) oraz 1,96 % (Zn). Badane próbki glebowe odznaczają się niższą zawartością bioprzywajalnych form metali ciężkich, w porównaniu do wartości podanych przez Kabatę-Pendias [1995].

Wskaźnik zanieczyszczenia (CF) oznaczony w próbkach glebowych pobranych przez Dziubanek i in. [2012] z gleb przemysłowych Górnego Śląska sklasyfikował badane próbki jako lekko zanieczyszczone cynkiem, miedzią, niklem oraz chromem oraz umiarkowanie zanieczyszczone rtęcią i ołowiem. Uzyskane wyniki badań z obszaru Łęgnowo Wieś, klasyfikują próbki jako nisko zanieczyszczone 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 (tabela 40). Gleby obszarów przemysłowych, poprzemysłowych oraz terenów przyległych do zakładów produkcyjnych charakteryzują się umiarkowanym lub znacznym poziomem wskaźnika zanieczyszczeń (CF) [Loska i in. 2004].

Badania gleb przemysłowych Kielc oraz Skarżyska – Kamiennej przeprowadzone przez Świercz i Zajecką [2017], klasyfikują badane próbki na umiarkowane wartości indeksu geoakumulacji. Gleby miejskie Chin zbadane przez Wei i Yanga [2010] wykazują, że zanieczyszczenia chromem, niklem, miedzią, ołowiem i cynkiem są powszechne. Podobne wnioski zostały otrzymane

w badaniach gleb Łęgnowa Wieś, gdzie uzyskane wyniki klasyfikują próbki zgodnie z kryteriami Müllera [1969], jako niezanieczyszczone ołowiem i rtęcią, umiarkowanie zanieczyszczone miedzią oraz niklem, umiarkowanie do znacznie zanieczyszczone cynkiem oraz silnie zanieczyszczone żelazem oraz manganem.

W badaniach gleb Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego Pasieczna [2018] określiła, że zawartość arsenu i siarki w badanych próbkach w większości pochodzi ze źródeł antropogenicznych ($EF > 1.5$). Natomiast Loski i in. [2004] badając gleby przemysłowe określił, że metale ciężkie w badanych próbkach głównie, są skutkiem ich zawartości w skale macierzystej. Wnioski z badań wskaźnika EF próbek Łęgnowa Wieś są podobne do tych otrzymanych przez Loski i in. [2004]. Porównując wyniki z kryteriami opracowanymi przez Zhang i Liu [2002], stwierdza się, 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.

5.2. MATERIAŁ ROŚLINNY

Według Kabaty-Pendias [1999], zawartość cynku w roślinach przekraczająca 100 mg/kg s.m. wskazuje na zanieczyszczenie środowiska. Rośliny są dobrymi magazynatorami tego metalu i mają dużą odpornością na wzrost jego zawartości. Kłos i in. [2008] donoszą, że kumulacja wybranych metali w plechach porostów może zależeć od ich pochodzenia. Według Frossarda [1993] bioprzyswajalność metali ciężkich zależy od rośliny. Różne gatunki i odmiany roślin, rosnące w takich samych warunkach, mają różną zdolność pobierania metali ciężkich z gleby. Z badań przeprowadzonych w Katedrze Chemii Rolnej AR w Krakowie [1994], można wywnioskować, że pobieranie pierwiastków metalicznych szczególnie kadmu i cynku, różni się w zależności od gatunku roślin. Jest to różne i zależne od odczynu. W warunkach kwaśnego

odczynu gleby, mniej kadmu i cynku pobrały kupkówka, pszenica i kukurydza, niż słonecznik i rzodkiew. Uzyskane wyniki dla badań prowadzonych na koniczyńce i konopiach zajmują pośrednie miejsce. Badania prowadzone przez Pytel [2014] na organach buka (*Fagus sylvatica* L.), wykazały zróżnicowane wyniki. Zauważona została jednak zależność między rodzajem przyswajalnego metalu, a miejscem jego największej kumulacji. Zależności te opisano malejąco i przedstawiają się w następujący sposób: dla cynku: korzenie, liście, gałęzie, kora, dla niklu i miedzi: liście, kora, gałęzie, korzenie, dla ołowiu: korzenie, kora, gałęzie, liście oraz dla kadmu: korzenie, gałęzie, liści, kora. W badanych próbkach materiału roślinnego średnia zawartość żelaza wynosiła $23,50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, ołowiu $0,37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, miedzi $12,99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, niklu $6,67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, cynku $83,61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, manganu $0,87 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, rtęci $0,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Całkowita zawartość metali w materiale roślinnym miała następującą kolejność (uszeregowane malejąco): Fe > Mn > Zn > Cu > Ni > Pb > Hg (tabela 28).

Podsumowując, otrzymane wyniki zawartości metali ciężkich w badanych próbkach glebowych oraz materiale roślinnym, należy klasyfikować badany obszar, za niezanieczyszczony pierwiastkami śladowymi. Według wytycznych IUNG [1995], po analizie wybranych właściwości fizycznych i chemicznych i całkowitej zawartości metali ciężkich, obszar można zakwalifikować jako obszar o 0 stopniu zanieczyszczenia. Na tym obszarze nie wprowadza się ograniczeń użytkowania ogrodniczego i rolniczego. Według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 roku w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi [Dz. U. 2016, poz. 1395], badane gleby zaliczyć można do niezanieczyszczonych metalami ciężkimi. Badany obszar kwalifikuje się także, jako niezanieczyszczony według norm europejskich [De Vivo i in. 1997; Salminen i Tarvainen 1997; Sierra i in. 2007].

6. WNIOSKI

1. Zawartości metali ciężkich w badanych glebach wykazały, że gleby z Łęgnowa Wieś według dopuszczalnych norm określonych w prawie Polski, nie są zanieczyszczone metalami ciężkimi, a wyniki analiz materiału roślinnego wskazują że badane próbki charakteryzowały się niską zawartością pierwiastków śladowych. Wyliczony natomiast, indeks geoakumulacji wskazuje, że badany teren klasyfikuje się jako niezanieczyszczony ołowiem i rtęcią, umiarkowanie zanieczyszczony miedzią oraz niklem, umiarkowanie do znacznie zanieczyszczonego cynkiem oraz silnie zanieczyszczonego żelazem oraz manganem.
2. Obliczony współczynnik zanieczyszczenia (CF) wskazuje na niską zawartość ołowiu i rtęci w badanych próbkach. Umiarkowana zawartość według tego wskaźnika została oznaczona dla żelaza, miedzi, niklu oraz manganu. Bardzo wysoki współczynnik został wskazany dla cynku.
3. 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.
4. Postawiona hipoteza o negatywnym wpływie Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy na właściwości gleb oraz roślin z terenów Łęgnowa Wieś, wskazuje że gleby te nie są zanieczyszczone metalami ciężkimi, podobnie jak rośliny, co jednak ze względu na specyfikę rolnogrodniczego użytkowania badanego obszaru oraz bliskości i specyfikę produkcji pobliskich zakładów wymaga stałego monitorowania terenu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Al.-Khashman O.A., Shawabkeh R.A., 2006. Metals distribution in soils around the cement factory in souther Jordan. *Environmental Pollution* 140(3), 387-394. doi:10.1016/j.envpol.2005.08.023.
- [2] Andrzejewski W., Pachurka A., Urban R., Wesołowski P., 2010. Dokumentacja geologiczna określająca stopień zanieczyszczenia związkami fenolowymi oraz zasięgu zalegania odpadów poprodukcyjnych w podłożu nieczynnego składowiska odpadów przy ul. Zielonej w granicach ZACHEM S.A. w Bydgoszczy. Bydgoszcz (nie publikowane, archiwum RDOŚ Bydgoszcz)
- [3] Bacciarelli K., 1996. Przemiana wilka w czerwonego kapturka. *Kalendarz Bydgoski*.
- [4] Bassi, R., Prasher, So., Simpson, Bk. 2000. Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid. *Environmental Progress*, 19(4), 275-282.
- [5] Baran S., Turski R., 1996. Degradacja, ochrona i rekultywacja gleb. Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie. Wydanie: II rozszerzone i uzupełnione.
- [6] Bednarek R., Dziadowiec H., Pokojska U., Prusinkiewicz Z., 2004. *Badania ekologiczno-gleboznawcze*. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa.
- [7] Bednarek R., Jankowski M., 2006. Toruń i jego okolice. Monografia Przyrodnicza. Wydawnictwo UMK Toruń.
- [8] Bielińska E.J., Puchała A., Wnuczek A., 2012. Enzymatyczne wskaźniki przeobrażeń gleb na terenach zurbanizowanych. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*. 202, 57/3.
- [9] Biswas T.D., Mukherjee S.K., 1988. *Soil Textook*. Total McGraw. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 2018. DOI: 10.5604/01.3001.0012.7709
- [10] Blake L., Goulding K.W.T. 2022. Effects of atmospheric deposition, soil pH and acidification on heavy metal contents in soils and vegetation of seminatural ecosystems at Rothamsted Experimental Station. *Plant and Soil UK*. 240, 235-251
- [11] Borowska-Stefańska M., Wiśniewski S., 2018. Rozmieszczenie i zróżnicowanie przestrzenne terenów przemysłowych w województwie mazowieckim na tle rozmieszczenia i zróżnicowania przestrzennego terenów przemysłowych w Polsce. Część I. *Analizy i Studia Warszawa*. 24. 11-30.

- [12] Bradl, H. 2005. Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation, 6. Academic Press.
- [13] Brożek S., Zwydak M. 2003. Atlas gleb leśnych Polski. CILP. Wydawnictwo UR Kraków.
- [14] Budka K., Chamot M., Fiborek H., Golon M., Jastrzębska-Puzowska I., Jastrzębski W., Kamosiński S., Kłaput-Wiśniewska A., Kutta J., Paczoska-Hauke A., Romaniuk M., Sadowski S., Sudziński R., Śmigiel K., Trzeciakowski W., 2015. Historia Bydgoszczy. 3/1, 1945-1956 Bydgoskie Towarzystwo Naukowe.
- [15] Caussy D., Gochfeld M., Gurzau E., Neagu C., Ruedel H. 2003. Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability, and risk, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56.
- [16] Charzyński P., Bednarek R., Błaszczewicz J., 2011. Morfologia i właściwości gleb przykrytych ekranosoli Torunia i Kłuzu-Napoki. *Roczniki Gleboznawcze LXII/2*.
- [17] Chojnacka K., Chojnacki A., Górecka H., Górecki H. 2005. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants, *Science of the Total Environment*, 337.
- [18] Crock J.G., Severson R.C. 1980. Four reference soil and rock. Samples for measuring element availability in the Western Energy Regions. *Geological Survey Circular: 841*.
- [19] Cuske M., Karczewska A. 2016. Wpływ materii organicznej na zmiany rozpuszczalności metali ciężkich w glebach zanieczyszczonych w świetle literatury. *Uniwersytet Zielonogórski, Zeszyty Naukowe 162 (42)*.
- [20] Czarnowska K., 1980. Akumulacja Metali Ciężkich w glebach, roślinach i niektórych zwierzętach na terenie Warszawy. *Roczniki Gleboznawcze. Warszawa. XXXI/1*.
- [21] Czekala J., 2010. Impact of long-term plant cultivation without participation of cereals on concentrations of nitrogen forms in soil humus horizons. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering 55(3)*, 49-53.
- [22] Czop M., 2010. Hydrogeologiczny model numeryczny ZCh „Zachem” w Bydgoszczy. Dodatek nr 2 do dokumentacji hydrogeologicznej określającej warunki hydrogeologiczne w rejonie Zakładów Chemicznych w Bydgoszczy. *Przedsiębiorstwo Geologiczne Kielce*.

- [23] Czop M., Pietrucin., 2016. Kompleksowa ocena stanu zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „ZACHEM” w Bydgoszczy wraz z określeniem wykazu działań koniecznych dla skutecznej remediacji. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.
- [24] Dąbkowska-Naskręt H., 1990. Skład i właściwości fizykochemiczne wybranych gleb aluwialnych Doliny Dolnej Wisły z uwzględnieniem ich cech diagnostycznych. Rozprawy ATR Bydgoszcz.
- [25] De Vivo B., Boni M., Marcello A., Di Bonito M., Russo A., 1997. Baseline geochemical mapping of Sardinia (Italy). *Journal of Geochemical Exploration* 60(1), 77-90 doi:10.1016/S0375-6742(97)00027-7.
- [26] Dmochowski D., Prędecka A., Mazurek M., Pawlak A., 2011. Ocena zagrożeń rozwiązaniem związanych z emisją metali ciężkich w aspekcie bezpieczeństwa ekologicznego na przykładzie ogródków działkowych w aglomeracji miejskiej. *Polski przegląd medycyny i psychologii lotniczej Warszawa* 2018/01. 15-25.
- [27] Dobrzański B., Konecka-Betley K., Czepińska-Kamińska D. 1977. Procesy kształtowania się gleb wytworzonych z gliny zwałowej Wysoczyzny Siedleckiej. *Zeszyty Naukowe SGGW-AR .Warszawa*, 16: 9-24.
- [28] Dong Y., Cail M., Zhou J., 2014. Effects of moisture and carbonate additions on CO₂ emission from calcareous soil during closed-jar incubation. *Jornual of Arid Land* 6(1), 37-43 doi:10.1007/s40333-013-0195-6.
- [29] Duval M. E., Galantini J.A., Martinez J.M., Limbozzi F. 2018 Labile soil organic carbon for assessing soil quality: influence of management practices and edaphic conditions. *Catena* 171.
- [30] Dyrektywa Rady 98/83/WEz dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. L 330 z 5.12.1998). 32.
- [31] Dziubanek G., Baranowska R., Oleksiuk K., 2012. Metale ciężkie w glebach Górnego Śląska – problem przeszłości czy aktualne zagrożenie?. *Journal of Education, Health*, 16/4.
- [32] Ernst W.H.O., 1996. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Applied Geochemistry*, 11, 163-167.
- [33] Fronczyk J., Lech M., Radziemska M., Sychowicz J. 2016. Wybrane parametry fizyko-chemiczne gleb wzdłuż trasy komunikacyjnej zlokalizowanej na obszarach cennych ekologicznie. *Przegląd Naukowy. Inżynieria i Kształtowanie Środowiska*. 1. 21-30.

- [34] Frossard R., 1993. Contaminant uptake by plants. In: Soil Monitoring Birkhliuser Verlag, Basel Switzerland. eISSN: 2574-9722.
- [35] Fruzińska R., 2010. Właściwości fizyczno-chemiczne gleb terenu przemysłu metalowego. Zeszyty naukowe. Inżyniera Środowiska/ Uniwersytet Zielonogórski, Zielona Góra. 138. 146-157.
- [36] Gębski M., 1998. Czynniki glebowe oraz nawozowe wpływające na przyswajanie metali ciężkich w roślinach. Zeszyty Problemowe Postępy Nauk Rolniczych 5. 45/5, 3-16.
- [37] Gonet S., Smal H., Chojnicki J. 2015. Właściwości chemiczne gleb. Wydawnictwo Naukowe PWN., Warszawa: 189-200. ISBN 978-83-01-17944-6.
- [38] Gonet S.S. 2007. Ochrona zasobów materii organicznej. [W:] Rola materii organicznej w środowisku. Gonet S.S., Markiewicz M. (red.). PTSH, Wrocław: 7–29.
- [39] Greszta J., Gruszka A., Kowalkowska M., 2002. Wpływ emisji na ekosystem „Śląsk”. Wydawnictwo Naukowe Katowice.
- [40] Grochowicz E., Korytkowski J. 1997. Ochrona gleb. WSP Warszawa.
- [41] Gruba P., 2012. Zależności pomiędzy wybranymi właściwościami jonowymiennymi gleb leśnych oraz ich zmiany pod wpływem drzewostanów. Zeszyt naukowe Uniwersytet Jagielloński. Kraków 489/366. 1-70.
- [42] Gruca-Królikowska D., Waclawek W., 2006. Wpływ metali ciężkich na rośliny. Chemia, dydaktyka, ekologia, metrologia. Warszawa. R.11, NR 1-2, 41- 54.
- [43] Handzel A., Królczyk J.B., Latawiec A., Pluta K., Malina D., Sobczak-Kupiec A., 2017. Analiza właściwości fizykochemicznych gleby i oznaczanie zawartości wybranych pierwiastków Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich. Polska Akademia Nauk Kraków. I/2/2017. 419-432.
- [44] Hassink J., Bouwaman L.A., Zwart K.B., Bloem J., Brussaard L., 1993. Relationship between soil texture, physical protection of organic matter, soil biota and C and N mineralization in grassland soils. Geoderma 57(1-2) doi: 10.1016/0016-7061(93)90150-J.
- [45] <http://kendrolab.internetdsl.pl/pliki/Oznaczenie%wegla%organicznego%20w%20probach%20stalych%20i%cieklych.pdf> dostęp 13.04.2022
- [46] <https://imgw.pl/wydarzenia/imgw-pib-charakterystyka-wybranych-elementow-klimatu-w-polsce-w-styczniu-2022-roku>
- [47] <https://www.geoportal.gov.pl/>

- [48] Ibragimow A., Głosińska G., Siepak M., Walna M. 2010. Wstępne badania zanieczyszczenia metalami ciężkimi osadów równin zalewowych Lubuskiego Przełomu Odry. *Prace i Studia Geograficzne* 44.
- [49] ISO 10693, 1995. Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method.
- [50] ISO 10694, 1995. Soil quality – Determination of organic and total carbon after dry combustion.
- [51] ISO 11265, 1994. Soil quality - Determination of the specific electrical conductivity.
- [52] ISO 13320, 2009. Particle size analysis – Laser diffraction methods.
- [53] ISO 14254, 2001. Soil quality - Determination of exchangeable acidity in barium chloride extracts.
- [54] IUNG – Instytut Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach, 1995. Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA. Biblioteka Monitoringu Środowiska Warszawa.
- [55] Jaskot R., 2018. Politycy o Zachemie: "Bydgoski Czarnobyl". Chcą działać wspólnie *Gazeta Bydgoska*.
- [56] Jaworska H., Długosz J., 1996. Kationowa pojemność wymienna i skład kationów wymiennych gleb pływych wytworzonych z utworów fluwioglacjalnych okolic Mochełka, *Roczniki Gleboznawcze Bydgoszcz*. 47/3-4. 53-62.
- [57] Jaworska H., Kobierski M., Dąbkowska-Naskręt H., 2008. Kationowa pojemność wymienna i zawartość kationów wymiennych w glebach pływych o zróżnicowanym uziarnieniu. *Roczniki Gleboznawcze* 59(1).
- [58] Kabała C. 2015. Definicja próchnicy i koncepcja form próchnicy: perspektywa międzynarodowa i polskie tradycje. Ogólnopolskie seminarium naukowe. Nauka o glebie w 200-letniej tradycji kształcenia przyrodniczego w SGGW w Warszawie., Wyd. SGGW, Warszawa: 44-69.
- [59] Kabała C., Bogacz A., Gałka B., Jezierski P., Łabaz B., Waroszewski J., 2013. Kationowa pojemność wymienna gleb na różnym podłożu geologicznym w górach Stołowych. *Prace Geograficzne*, 135 Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej Kraków
- [60] Kabała C., Karczewska A., 2019. *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin*. Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu. Wydanie 8a.
- [61] Kabała-Pendias A., 2011. *Trace elements in soils and plants*. Fourth Edition. CRC Press Taylor & Francis Group.
- [62] Kabata-Pendias A., 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, Wyd. II.

- [63] Kabata-Pendias A., Pendias H., 1995. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Nauk PWN Warszawa.
- [64] Kabata-Pendias A., Motowicka T., Piotrowska M. 1993. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. IUNG Puławy 363.
- [65] Kamosiński S., 2015. Miasta przemysłowe dolnej Wisły [w:] Historia polskich okręgów i rejonów przemysłowych. Tom I. Polskie Towarzystwo Historii Gospodarczej Warszawa.
- [66] Kamosiński S., 2007. Mikroekonomiczny obraz przemysłu Polski Ludowej w latach 1950–1980 na przykładzie regionu kujawsko-pomorskiego, Poznań. Wydawnictwo Poznańskie. ISBN: 978-83-7177-420-1.
- [67] Karczewska A., Kabała C., 2010. Gleby zanieczyszczone metalami ciężkimi i arsenem na dolnym śląsku – potrzeby i metody rekultywacji. Zeszyty naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu XCVI/ 576.
- [68] Karczewska A., Spiak Z., Kabała C., Gałka B., Szopka K., Jezierski P., Kocan K., 2008. Ocena możliwości zastosowania wspomaganiej fitoekstrakcji do rekultywacji gleb zanieczyszczonych emisjami hutnictwa miedzi. Wydawnictwo Zante Wrocław.
- [69] Karlen, D. L., Ditzler, C. A., & Andrews, S. S., 2003. Soil quality: why and how?. *Geoderma* 114(3-4):145-156.
- [70] Kalisz B., Łachacz A. 2011. Wybrane aspekty badania glebowej materii organicznej. 45 Ogólnopolska Konferencja Naukowa "Mikroorganizmy środowisk naturalnych i zanieczyszczonych,, UWM w Olsztynie 09: 12-15.
- [71] Kasperczyk R., Wilusz T., 1993. Historia i przyszłość Zakładów Chemicznych „Organika-Zachem” w Bydgoszczy. *Przemysł Chemiczny* 9/1993 Czasopismo Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego Bydgoszcz.
- [72] Kaszubkiewicz J., Kawałko D., 2009. Zawartość wybranych metali ciężkich ogródków działkowych, w glebach i roślinach na terenie powiatu jeleniogórskiego. *Ochrona środowiska i zasobów naturalnych Jelenia Góra*. 40/177-189.
- [73] Kłós A., Rajfur M., Waclawek M., Waclawek W., 2008. Accumulation of micro- and macroelements in mosses and lichens. *Ecological Chemistry and Engineering Opole*. 15/3, 397-423.

- [74] Kobierski M., Staszak E., Kondratowicz Maciejewska K., Ruszkowska A., 2011. Wpływ rodzaju użytkowania gleb na zawartość metali ciężkich i dystrybucje w profilach gleb rdzawych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*. 4/4, 1711-1721.
- [75] Kondracki J., 2009, *Geografia regionalna Polski*, Wydawnictwo Naukowe PWN S.A. Warszawa.
- [76] Kończak-Konarkowska B, Kuziak M. 2000. Stan zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi Biblioteka Monitoringu Środowiska Gorzów Wielkopolski 2000 ISBN 83-7217-097-5.
- [77] Korzeniowska J., Stanisławska-Głubiak E., 2002. Współczesne kryteria oceny zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi. *Postępy Nauk Rolniczych* 5/2002.
- [78] Kowalkowski A., Brogowski Z., 1983. Features of cryogenic environment in soils of Continental tundra and arid steppe on the southern Khangai Slope under electron microscope *Catena*. 10. 199-205.
- [79] Kowalkowski A., Swałdek M., 1994. Analiza podstawowych chemicznych właściwości gleb z elementami analityki. WSP, Kielce.
- [80] Kozieł M., Siebielec S., Siebielec G., Martyniuk S., 2017. Ocena efektywności symbiotycznej szczepów bakterii z rodzaju rhizobium wyizolowanych z brodawek korzeniowych bobiku (*vicia faba* l. Var.minor) i grochu (*pisum sativum* l). Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa - Państwowy Instytut Badawczy w Puławach.
- [81] Kozłowski R., Adwent E., 2011. Przestrzenna zmienność wybranych właściwości fizyczno-chemicznych gleb w centralnej części Gór Świętokrzyskich. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*. 12 Kielce. 12, 93-101.
- [82] Krzaklewski W., Pietrzykowski M., Likus J., Pająk M., Twaróg A., 2016. Charakterystyka wybranych właściwości gleb i zbiorowisk roślinnych na terenach rekultywowanych i pozostawionych sukcesji po byłej kopalni siarki „Grzybów”. *Inżynieria Środowiska Uniwersytet Zielonogórski. Zeszyty Naukowe* 161/41.
- [83] Kulesza M., 2018. Byliśmy na składowisku odpadów po fenolu w Zachemie Express Bydgoski.
- [84] Kulesza M., Stankiewicz A., 2018. Przy Lisiej w byłym Zachemie było składowisko, jest magazyn Express Bydgoski.
- [85] Kuziemska, B., Pakuła, K., Pieniak-Lendzion, K., Becher, M., 2019. Metale ciężkie w glebach położonych wzdłuż szlaków komunikacyjnych. *Zeszyty Naukowe UPH Seria Administracja I Zarządzanie*, 39(112), 97–107.

- [86] Laskowski S., Toloczko W., 2001. Alterations of some chemical and physico-chemical properties of selected soils in field ecosystems. *Acta Agrophysica* 50 (1234-4125), 177-188.
- [87] Laskowski S., Tołoczko W., 1995. Ocena stanu środowiska glebowego w otoczeniu aglomeracji miejsko-przemysłowej. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych Łódź*. 418. 313-322.
- [88] Lindsay W.L., Norvell W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal* .42: 241-428.
- [89] Loska K., Wiechuła D., Korus I., 2004. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environmental International* 30(2).
- [90] Maciaszek W., Gruba P., Lasota J., Wanic T., Zwydak M., 2009. Właściwości fizyko-chemiczne gleb drzewostanów naturalnych i monokultur świerkowych, *Sylwan Kraków*. 153 (5): 338–345.
- [91] Malczyk P., Dąbkowska – Naskręt H., 2001. Badania metodyczne oznaczania całkowitej zawartości rtęci w glebach i materiale roślinnym. *Acta Agrophysica* 56. 165-175.
- [92] Mazur T., Mazur K., 1983. Zawartość Cu i Co w glebie łąkowej po 3 i 4 latach od ich zastosowania. *Zeszyt Problemowy PNR*. 48a: 268-279.
- [93] Mąka W., 2014. Spadek po Zachemie. *Express Bydgoski*
- [94] Meers E., Samson R., Tack F.M.G., Ruttens A., Vandeghechuchte M, Vangronsveld J., VerlooM.G. 2007. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*, *Environmental and Experimental Botany*, 60/3.
- [95] Michalski A., 2013. The problem of protection of organic carbon stocks in plough soils of the lower Vistula floodplain, *Episteme. Czasopismo Naukowo Kulturalne Warszawa*. 12/4, 1-14.
- [96] Mocek, A., 2015. *Gleboznawstwo*. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa.
- [97] Moćko A., Waclawek W. 2004. Ocena zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi metodą ekstrakcji pojedynczej z zastosowaniem HCl, HNO₃ i CH₃COOH jako eluentów. *Archiwum Ochrony Środowiska. Institute of Environmental Engineering, Polish Academy of Sciences*. 30/3.
- [98] *Monitoring Chemizmu Gleb Ornych Polski*. 2020. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowy Instytut Badawczy.
- [99] Muller G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal* 2. 108-118.
- [100] Murawska B., Spychaj-Fabisiak E., Janowiak J., 1997. Zawartość niklu i kadmu w różnych typach gleb użytkowanych rolniczo. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych Bydgoszcz*. 48a: 261-268

- [101] Narwojsz A., 2007. Raport roczny z obserwacji i kontroli wód podziemnych (monitoringu lokalnego) w rejonie składowisk przy ul. Zielonej na terenie Zakładów Chemicznych w Bydgoszczy w roku 2007. Przedsiębiorstwo Hydrogeologiczne Sp.zo.o. Gdańsk.
- [102] Nowak W., Wojtasik A., 1997. Zawartość kadmu i niklu w marchwi uprawianej na dwóch typach gleb przy zastosowaniu różnych nawozów wieloskładnikowych. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych Gdynia. 48a: 269-272.
- [103] Okruszko H. 1998. System of fen peat soils description used in Poland. *Journal of Water Land Development* 2. 63-73.
- [104] Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z., 1991. Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Instytut Ochrony Środowiska Warszawa.
- [105] Pagotto C., Remy N., Legret M., Le Cloirec P., 2001. Heavy metal pollution of road dust and roadside soil near a major rural highway. *Environmental Technology* 22.
- [106] Pasieczna A., 2018. Wpływ historycznej eksploatacji rud cynkowo-olowiowych oraz hutnictwa żelaza i cynku na zanieczyszczenie gleb w centralnej części Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Państwowy Instytut Geologiczny - Państwowy Instytut Badawczy Warszawa. 473. 49-65.
- [107] Piekarczyk M., 2013. Zawartość przyswajalnych form niektórych makro- i mikroelementów w glebie lekkiej nawożonej popiołem ze słomy pszennej ozimej. *Fragmenta Agronomica* 30(1).
- [108] Piekarczyk M., Kotwica K., Jaskulski D., 2011. Wpływ stosowania popiołu ze słomy jęczmienia jarego na chemiczne właściwości gleby lekkiej. *Fragmenta Agronomica* 28(3).
- [109] Piekut A., Krzysztofik L., Gut K., 2018. Narażenie mieszkańców Zabrze na metale ciężkie emitowane z hałd poprzemysłowych. *Inżynieria Ekologiczna*. Warszawa. 19/4 30-36.
- [110] Pietrucin D., 2013. Monitoring of the aquatic environment of an industrial area with multiple sources of pollution. *Bulletin of Geography – Physical Geography Series Toruń*. 6.
- [111] Plak A., Bis M., Lata L., Melke J., Mojak J., 2016. The assessment of heavy metals content in total and bioavailable forms in the soils surrounding Cementownia Chelm S.A. in Chelm, Poland. *Polish Journal of Soils Science* 49(1).

- [112] Pokojska U. 1997. Zakwaszenie gleb leśnych –stan wiedzy i perspektywy badań. Zakład Gleboznawstwa, Instytut Biologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, II Międzynarodowe Sympozjum naukowe ”Przyrodnicze i antropogeniczne przyczyny i skutki zakwaszenia gleb” Lublin.
- [113] Pytel J., 2014. Ocena akumulacji wybranych metali ciężkich (Pb, Zn, Ni, Cd) w materiale roślinnym zbiorowisk żyznej buczyny z podwiązku *Dentario Glandulosae – Fagenion* na terenach chronionych o zróżnicowanej antropopresji. Rocznik Świętokrzyski. Ser. B – Nauki Przyr. 35: 61–80.
- [114] Rice W.A., 1975. Effects of CaCO₃ and inoculum level on nodulation and growth of alfalfa in an acid soil. Canadian Journal of Science 55(3).
- [115] Rogala D., Hajok I., Marchwińska-Wyrwał E., 2015. Narażenie mieszkańców Siemianowic Śląskich na pył zawieszony PM10 i metale ciężkie. Gazeta regionalna.
- [116] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 roku w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni Ziemi, Dz. U. 2016, poz. 1395.
- [117] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 9 listopada 2010 r. w sprawie przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko (Dz. U. 2016 poz. 71)
- [118] Różański S., 2009. The content of mercury in arable soils considering, pedogenic, lithogenic and anthropogenic factors. Fresenius Environmental Bulletin 18(7).
- [119] Różański S., Jaworska H., Matuszczak K., Nowak J., Hardy A., 2017. Impact of highway traffic and the acoustic screen on the content and spatial distribution of heavy metals in soils. Environmental Science and Pollution Research. 24:12778–12786, DOI10.1007/s11356-017-8910-z.
- [120] Salminen R., Tarvainen T., 1997. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. Journal of Geochemical Exploration. 60 (1).
- [121] Sierra M., Martinez F.J., Aguilar J., 2007. Baselines for trace elements and evaluation of environmental risk in soils of Almeria. Geoderma 139.
- [122] Skandar, Ik. 2000. Environmental Restoration of Metals- Contaminated Soils - CRC Press.
- [123] Skiba S., Drewnik M., 1996. Odporność gleb pyłowych Pogórza Wielickiego na degradację chemiczną. Zesz. nauk. UJ, Prace Geograficzne Kraków. AR, 282, 31. 3-17

- [124] Smreczak B., Jadczyzyn J., Klimkowicz-Pawlas A., Ukalska-Jaruga A. 2015. Stan zanieczyszczenia gleb pierwiastkami śladowymi oraz struktura użytkowania gruntów w rejonie Olkusza. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy w Puławach. *Studia i Raporty IUNG-PIB* 46(20).
- [125] Sosulski T., Szara E., Labetowicz J., Przybysz M., 2008. Wpływ węgla wapnia, gipsu i fosfogipsu na zawartość glinu w glebie i roślinach. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych Bydgoszcz.* 533. 357-368.
- [126] Spychaj-Fabisiak E., Kozera W., Majcherczyk E., Ralcewicz M., Knapowski T., 2007. Oddziaływanie odpadów organicznych i obornika na żyzność gleby lekkiej. *Acta Scientiarum Polonorum. Agricultura.* Zeszyt 6. 69-76.
- [127] Spychaj-Fabisiak E., Murawska B., Janowiak J. 2001. Wpływ czynników antropogenicznych na wymywanie związków azotu mineralnego z gleb. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych Bydgoszcz.* 6(3). 69-76.
- [128] Stankiewicz B., 2017. Idea wertykalnych farm miejskich w obiektach przemysłowych w aglomeracji górnośląskiej na tle uwarunkowań upraw rolnych w województwie. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego w Katowicach* 320 (87-106). Politechnika Śląska.
- [129] Stevenson F.J., 1965. Origin and distribution of nitrogen in soil. *Soil nitrogen* 1-42.
- [130] Sutkowska K., Teper L., Czech T., Hulok T., Olszak M., Zogala J. 2020. Quality of Peri-Urban Soil Developed from Ore-Bearing Carbonates: Heavy Metal Levels and Source Apportionment Assessed Using Pollution Indices. *Minerals* 10, 1140; doi:10.3390/min10121140.
- [131] Systematyka gleb Polski. 2019. Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Komisja Genezy Klasyfikacji i Kartografii Gleb. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Wrocław–Warszawa.
- [132] Szakova J., Kalihova D., Miholova D., Mader P., 2003. Single – purpose atomic absorption spectrometry AMA-254 for mercury determination and its performance in analysis of agricultural and environmental materials. Faculty of Agronomy, Czech University of Agriculture, Prague, Czech Republic.
- [133] Świercz A., Zajecka E., 2017. Assessment of heavy metal content in the soils of industrial sites in Skarżysko-Kamienna and Kielce. *Proceedings of EC Opole.* 11/1. 97-103.

- [134] Tomassi-Morawiec H., Pasieczna A., Markowski M., 2016. Metale w glebach dzielnicy Włochy m.st. Warszawy. *Przegląd Geologiczny Warszawa* 64/3.
- [135] Ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody (Dz. U. 2004 Nr 92 poz. 880).
- [136] Uziak S., Klimowicz Z. 2000. Elements of soil geography and soil science. UMCS Lublin.
- [137] Wei B., Yang L., 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*. 194(2). 99-107.
- [138] Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska W Bydgoszczy. 2006. Raport o stanie Środowiska Województwa Kujawsko-Pomorskiego w 2005 roku. Biblioteka Monitoringu Środowiska Bydgoszcz.
- [139] Woś B., Pietrzykowski M., Krzaklewski W., 2016. Właściwości próchnic gleb tworzących się w warunkach zalesionego zwałowiska po odkrywkowej kopalni siarki. *Sylvan Kraków*. 158 (12). 893–900.
- [140] Wyszowska J., Kucharski J. 2003. Właściwości biochemiczne i fizykochemiczne gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych Olsztyn*. 492. 435-442.
- [141] Zachem, 1991 –Protokół z inwentaryzacji odpadów nagromadzonych w składowiskach Z.Ch. „Organika –Zachem”. Bydgoszcz.
- [142] Zhang J., Liu C. L., 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of prartculate metals in China – weathering features anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54(6).

STRESZCZENIE

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

mgr inż. Adrianna Grobelna

**Słowa kluczowe: metale ciężkie, tereny rolnicze, zakłady przemysłowe,
ZACHEM**

W glebach obszarów przemysłowych, poprzemysłowych oraz terenów przyległych można zaobserwować podwyższone zawartości metali ciężkich. Zakłady Chemiczne „Zachem” powstały w roku 1948 jako główny producent materiałów wybuchowych. Przez lata swojej działalności produkowały różnorodne związki chemiczne wprowadzając do środowiska niekontrolowaną ilość niebezpiecznych odpadów. Osiedle Łęgnowo-Wieś położone jest w województwie kujawsko-pomorskim, w południowo-wschodniej części miasta Bydgoszcz, w odległości około 5 kilometrów od jego centrum, od strony zachodniej graniczy z Zakładami Chemicznymi „Zachem”.

Hipoteza badawcza zakładała, że negatywne oddziaływanie Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy na właściwości fizykochemiczne gleb obszaru Łęgnowo-Wieś w Bydgoszczy.

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu zanieczyszczeń poprzemysłowych dawnych Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy na stan gleb z obszaru Łęgnowo- Wieś.

Na podstawie obliczonego współczynnika zanieczyszczenia (CF) wskazuje na niski współczynnik zanieczyszczenia badanych próbek ołowiem oraz rtęcią,

umiarkowany stopień zanieczyszczenia żelazem, miedzią niklem oraz manganem. Bardzo wysoki współczynnik zanieczyszczenia został wskazany dla cynku. Uzyskane wyniki indeksu geoakumulacji (Igeo) klasyfikują próbki jako niezanieczyszczone ołowiem i rtęcią, umiarkowanie zanieczyszczone miedzią oraz niklem, umiarkowanie do znacznie zanieczyszczone cynkiem oraz silnie zanieczyszczony żelazem oraz manganem. Obliczona wartość wskaźnika wzbogacenia (EF) w badanych próbkach glebowych stwierdza że badane próbki zawierają metale ciężkie pochodzące z naturalnych procesów.

Postawiona hipoteza o wpływie Zakładów Chemicznych „Zachem” w Bydgoszczy na wzrost zawartości pierwiastków w glebie i roślinie wskazuje że gleby te nie są zanieczyszczone metalami ciężkimi, co jednak ze względu na specyfikę produkcji zakładów nie zwalania z stałego monitorowania terenu.

ABSTRACT

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SOILS SUBJECT TO THE IMPACT OF POST-INDUSTRIAL CONTAMINATION OF THE FORMER "ZACHEM" PLANT

MSc. Adrianna Grobelna

Keywords: heavy metals, agricultural areas, industrial plants, ZACHEM

Increased content of heavy metals can be observed in the soils of industrial and post-industrial areas and adjacent areas. Zakłady Chemiczne "Zachem" was established in 1948 as the main producer of explosives. Over the years of their activity, they have produced a variety of chemical compounds, introducing an uncontrolled amount of hazardous waste into the environment. The Łęgnowo-Wieś housing estate is located in the Kuyavian-Pomeranian Voivodeship, in the south-eastern part of the city of Bydgoszcz, about 5 kilometers from its centre, on the west side it borders with Zakłady Chemiczne "Zachem".

The research hypothesis assumed that the negative impact of Zakłady Chemiczne "Zachem" in Bydgoszcz on the physical and chemical properties of soils in the Łęgnowo-Wieś area in Bydgoszcz.

The aim of the study was to assess the impact of post-industrial pollution of the former "Zachem" Chemical Plant in Bydgoszcz on the condition of soils in the Łęgnowo-Wieś area.

Based on the calculated contamination factor (CF), it indicates a low contamination factor of the tested samples with lead and mercury, a moderate degree of contamination with iron, copper, nickel and manganese. A very high impurity factor has been indicated for zinc. The results of the geoaccumulation

index (Igeo) classify the samples as uncontaminated with lead and mercury, moderately contaminated with copper and nickel, moderately to significantly contaminated with zinc, and heavily contaminated with iron and manganese. The calculated value of the enrichment factor (EF) in the tested soil samples indicates that the tested samples contain heavy metals from natural processes.

The hypothesis about the impact of Zakłady Chemiczne "Zachem" in Bydgoszcz on the increase in the content of elements in soil and plants indicates that these soils are not contaminated with heavy metals, which, however, due to the specificity of the plant's production, does not exempt from constant monitoring of the area.