



RADA NAUKOWA DYSCYPLINY ROLNICTWO I OGRODNICTWO

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Adrianna Grobelna

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

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

DZIEDZINA: AGRONOMIA

DYSCYPLINA: ROLNICTWO I OGRODNICTWO

PROMOTOR PRACY

dr hab. inż. Hanna Jaworska, prof. PBŚ

Wydział Rolnictwa i Biotechnologii

Pracownia Gleboznawstwa i Biochemii

Bydgoszcz, 2023

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

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP I CEL BADAŃ.....	9
2. TERENY POPRZEMYSŁOWE	12
2.1. HISTORIA ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH „ZACHEM” W BYDGOSZCZY	12
2.2. CHARAKTERYSTYKA OGNISK ZANIECZYSZCZEŃ NA TERENIE DAWNYCH ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH „ZACHEM” W BYDGOSZCZY	18
2.2.1. Składowisko odpadów „Zielona”	22
2.2.2. Składowisko odpadów „Lisia”	27
2.2.3. Składowisko odpadów po produkcji epichlorohydryny	30
2.2.4. Składowisko szlamu anilinowego	30
2.2.5. Pozostałe ogniska zanieczyszczeń.....	31
2.3. METALE CIĘŻKIE W GLEBACH POPRZEMYSŁOWYCH.....	31
2.4. OCENA ZANIECZYSZCZENIA GLEB.....	33
3. MATERIAŁY I METODYKA	38
3.1. LOKALIZACJA BADANEGO 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.....	43
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	48
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.....	51
3.3.12. Analizy statystyczne	52
3.4. WSKAŹNIK ZANIECZYSZCZENIA, WZBOGACENIA, INDEKS GEOAKUMULACYJI ORAZ STOSUNEK C:N.....	52
4. WYNIKI	55
4.1. MORFOLOGIA I SYSTEMATYKA PROFILI GLEBOWYCH.....	55
4.2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE PROFILI GLEBOWYCH	58
4.2.1. Skład granulometryczny	58
4.2.2. Wybrane właściwości fizyczne i chemiczne	60
4.2.3. Ocena kompleksu sorpcyjnego.....	65
4.2.4. Całkowita zawartość metali ciężkich	66
4.2.5. Zawartość bioprzyswajanych form metali ciężkich	68
4.2.6. Stosunek C:N.....	69
4.3. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE PRÓBEK GLEBOWYCH POWIERZCHNIOWYCH.....	70
4.3.1. Skład granulometryczny	70
4.3.2. Wybrane właściwości fizyczne i chemiczne	72
4.3.3. Ocena kompleksu sorpcyjnego.....	77
4.3.4. Całkowita zawartość metali ciężkich	79
4.2.5. Zawartość bioprzyswajanych form metali ciężkich	81
4.3.6. Stosunek C:N.....	82
4.4. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE MATERIAŁU ROŚLINNEGO	83
4.4.1. Całkowita zawartość metali ciężkich	83
4.4.2. Zawartość bioprzyswajalnych form metali ciężkich	85
4.5. ANALIZY STATYSTYCZNE	85
4.6. OCENA ZANIECZYSZCZENIA GLEB.....	91
5. DYSKUSJA.....	94
5.1. PRÓBKIE GLEBOWE.....	94
5.2. MATERIAŁ ROŚLINNY	103

6. WNIOSKI.....	105
BIBLIOGRAFIA.....	107
STRESZCZENIE	117

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]. Po za 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, benzenosulfochlerek, polwinitu, folię z PCW oraz syntetyczny fenol [Kasperczyk 1993]. Zachem był największym trucieliem środowiska w województwie. W jego pobliżu na nie kontrolowanych 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, nitro związków, 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. 2017, 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 i ocena zagrożenia zanieczyszczeń przemysłowych i komunikacyjnych na środowisko glebowe, 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 [Dmuchowski 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 fizyczne i chemiczne gleb obszaru Łęgnowo-Wieś w Bydgoszczy.

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

Cele szczegółowe to:

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

2. TERENY POPRZEMYSŁOWE

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]. Na terenie DAG Fabrik Bromberg pozostały puste budynki produkcyjne i socjalne, linie technologiczne i tysiące kilometrów bocznic kolejowych, dróg wewnętrznych oraz sieci podziemnych korytarzy. 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 zaostreniem się konfliktu wojennego. Osobami zarządzającymi produkcją w zakładzie byli dawni pracownicy niemieckiej fabryki oraz przedwojenni pracownicy wytwórni prochu w Pionkach. 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]. Rozwijający się zakład wymagał stworzenia miejsc mieszkalnych dla swoich pracowników. Od roku 1950 do 1956 podjęto realizację tak zwanego Planu sześcioletniego,

w którego zakresie zbudowano osiedle pracownicze, szkoły, sklepy, zaplecze medyczne, dom kultury oraz bibliotekę [Laudański 2010]. 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. W roku 1953 zakład rozpoczął eksport wyrobów między innymi do krajów socjalistycznych i Chin [Długosz 1995].

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

W połowie lat 50. XX wieku podjęto decyzję o rozszerzeniu asortymentu produkcji o półprodukty chemiczne, barwniki oraz tworzywa sztuczne [Kamosiński 2007]. W zakładach funkcjonowały wydziały: barwników, syntezy tworzyw sztucznych, półproduktów organicznych, doświadczalny oraz specjalny (produkcja materiałów wybuchowych) [Kamosiński 2015]. W kolejnych latach w wyniku przeróbek przez pracowników aparatury chemicznej uruchomiono nową linię produkcyjną: aniliny, nitrobenzenu, dinitrobenzenu, metanitroaniliny, siarczanu hydrazyny, barwników helionowych, kwasowych i tłuszczowych, pigmentów, laków, benzenosulfochloru, polwinitu, folii z PCW oraz syntetycznego fenolu [Kasperczyk 1993].

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. Na terenie zakładu znajdowały się drogi o własnym nazewnictwie i z własną komunikacją autobusową, funkcjonowała: szkoła, przedszkole, stołówka, przychodnia, mały szpital, dom kultury, klub sportowy, stadion, hala, kino, gazeta, rozgłośnia zakładowa, drukarnia, hotel robotniczy, elektrociepłownia, straż pożarna, stacja ratownictwa chemicznego oraz własny przystanek kolejowy Bydgoszcz Żółwin. W latach 1974–1984 zbudowano stadion i halę sportową zakładowego klubu sportowego Chemik Bydgoszcz [Bielawa i Jasiński 2015]. Zalesiony teren zakładów ogrodzony był podwójnym płotem z drutu kolczastego, a chronił go oddział Zakładowej Straży Przemysłowej. Straż pilnowała wjazdów, kontrolowała przepustki, patrole dokonywały obchodu terenu oraz konwojowały transporty materiałów specjalnych. Przepustki były przydzielane tylko po dokładnym sprawdzeniu osób. Pomimo zabezpieczeń i dokładnego weryfikowania pracowników, dochodziło do prób kradzieży, na przykład w roku pracownik próbował wynieść z zakładu 1,5 kg trotylu [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, fosgeny, DNT, toluenodiaminy (TDA) i toluenodiiizocyanianu (TDI – surowiec do produkcji pianek), w latach 1976–1981 – instalację epichlorohydryny (EPI – do żywic syntetycznych), na podstawie zmodyfikowanej licencji zagranicznej.

W latach 70. XX wieku nie powstały żadne obiekty służące ochronie środowiska [Kasperczyk i Wilusz 1993]. Produkty uboczne wytwarzane na terenie zakładu to: folie, wykładziny podłogowe, kleje do wykładzin.

W początkach lat 80. XX wieku instalacje produkcyjne na terenie zakładu były w części przestarzałe i wyeksploatowane. Ich dalsze użytkowanie groziło skażeniem środowiska naturalnego. Drogi, sieci kanalizacyjne i wodociągowe, energetyczne oraz łączności wykorzystywano bez remontów od chwili zbudowania w czasie II wojny światowej. Zakład był największym trucicielem środowiska w województwie. Na jego terenie składowano hałdy odpadów (szlamy, smoły, pył paleniskowy, gips), do Wisły wpuszczano 90000m³ ścieków, które oczyszczano tylko częściowo w sposób mechaniczny. Do atmosfery emitowano wzyewy 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).

Zyski zakładowi przynosiła produkcja TDI, a w większości jej eksport oraz pianki poliuretanowe, wykorzystywane do produkcji m.in. elementów tapicerskich, siedzeń samochodowych i materacy. Zakład był piątym producentem TDI w Europie [Jaskot 2018].

Na początku 2006 roku podjęto decyzję o prywatyzacji. Ciech rozpoczął starania o zakup Zachemu od Nafty Polskiej, która była kontrolowana przez Skarb Państwa. Transakcja ta została sfinalizowana 20 grudnia 2006. Za 80% akcji, Ciech zapłacił 80 mln zł, zobowiązując się przeprowadzić do końca 2011 inwestycje w łącznej wysokości 176 mln zł [Mąka 2014]. Od momentu przejęcia

firmy tylko w dwóch pierwszych latach uzyskiwała ona dodatni wynik ekonomiczny. Każdy kolejny rok generowała większe straty. Rok 2011 Zachem zakończył z stratą w wysokości 59 mln zł, co było wynikiem spadku cen TDI oraz wzrostem cen surowców. Z końcem 2012 roku firma zakończyła działalność produkcyjną, pozostałe po zakładzie instalacje wyłączono i zdemontowano. 27 czerwca 2013 roku zmieniono nazwę na „Infrastruktura Kapuściska” S.A. 30 grudnia 2013 roku zarząd spółki złożył do sądu wniosek o upadłość. 14 marca 2014 roku sąd ogłosił upadłość likwidacyjną spółki „Infrastruktura Kapuściska Spółka Akcyjna” (następcy prawnego dawnego Zachemu). Wartość majątku pozostawionego przez firmę syndyk wycenił na 133 milionów złotych. W związku z niezłożeniem do 8 lipca 2014 żadnej oferty kupna, rozpoczęto sprzedaż majątku w częściach. 21 grudnia 2015 roku miasto Bydgoszcz kupiło 9 km ulic zajmujących powierzchnię 19 ha na terenie upadłego przedsiębiorstwa. Umożliwiło to kursowanie po terenie dawnego zakładu komunikacji miejskiej [Jaskot 2018]. 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 sedimentacyjne, 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 [Czop, Pietrucin 2016]. 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.

Tabela 1. Zinventaryzowane składowiska na terenie Zakładów Chemicznych
[Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie 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 poneutralizacyjnych 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

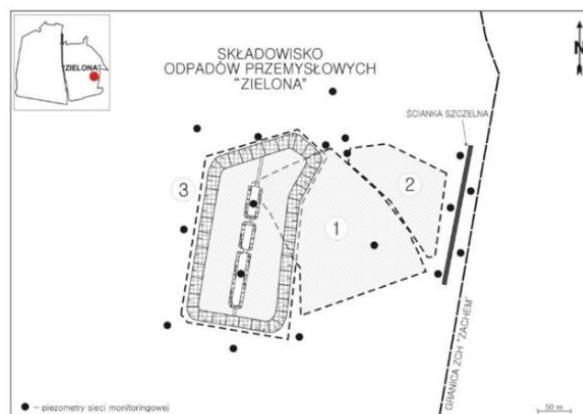
stosowanych metod produkcyjnych. Analizując profil produkcyjny dostrzec można silną więź pomiędzy rodzajem produkcji a zanieczyszczeniami przedostającymi się do środowiska gruntowo – wodnego [Czop i Pietrucin 2016].

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 4ha 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” [Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie 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 poprodukcyjnych 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 [Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie 2016].

Tabela 4. Zestawienie wybranych stężeń substancji chemicznych w rejonie składowiska „Zielona” [Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie 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	Hydroksybifenylo	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” [Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie 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 (TDI) oraz toluenodiizocyanianu (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 [Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie 2016].

Akademia Górniczo-Hutnicza [2016] prowadziła badania wody na tym terenie. W badaniach tych 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 ich 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, smoł 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. Przed wejściem na teren składowiska postawiono tablice „Zakaz składowania odpadów niebezpiecznych”. Aktualnie w tym miejscu stoi tablica „Magazyn odpadów” [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 nakłada 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 [Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie 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 [Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie 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 [Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie 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 zwierzęta, a także rośliny [Wyszkowska i Kucharski 2003]. W naturalnych warunkach wpływ na zawartość metali ciężkich w glebach na 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 – Królikowski i Waclawek 2006]

Badania prowadzone na glebach poprzemysłowych 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 poprzemysłowych oraz wzdłuż dróg szybkiego ruchu [Tomassi-Morawiec i in. 2016]. Kolejne badania monitoringowe oraz prace badawcze wykonane na glebach poprzemysłowych 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. Zniszczenie gleb występuje w postaci występowania licznych nieużytków, podtopień, rozlewisk i zwałowisk odpadów przemysłowych. Na badanym przez autorów terenie pomimo systematycznego zmniejszania się stężeń zanieczyszczeń ważnym problemem pozostają duże zawartości metali ciężkich gleb, zwłaszcza ołowiu i kadmu [Rogała i in. 2015].

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 2022].

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 do rozporządzenia określającego sposób prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni Ziemi. Główna zmiana, którą wprowadziło rozporządzenie z 2016 roku widoczna jest w zakresie określania dopuszczalnych

standardów zanieczyszczeń z uwzględnieniem zawartość niektórych substancji w Ziemi lub glebie. Szczegółowiej zmiany te ujednocają 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 ujednocila 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 metodyk 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 [D20161395].

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

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

a	<ul style="list-style-type: none"> - 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	<ul style="list-style-type: none"> - 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	<ul style="list-style-type: none"> - 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 (substancji organicznych > 10 %) bez względu na odczyn pH.

3. MATERIAŁY I METODYKA

3.1. LOKALIZACJA BADANEGO 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 ciek powierzchniowe to: Wisła i jej lewobrzeżny dopływ- rzeka Brda, a ciekim podrzędnym jest lewobrzeżny dopływ Wisły- Kanał z Łęgnowa [Kondracki, 2009]. W sąsiedztwie terenu badań znajdują się tereny produkcyjne, mieszkaniowe, mieszkaniowo-usługowe, tereny ogrodów, drogi lokalne, tereny zieleni naturalnej, rzeka Wisła chroniona wałami przeciwpowodziowymi oraz oczyszczalnia ścieków „Kapuściska”. Od północy obszar ten sąsiaduje z ROD „Chemik”, od południa i południowego - zachodu graniczy z dawnymi Zakładami Chemicznymi „ZACHEM” i kompleksem leśnym, a od wschodu rozciąga się dolina Wisły z nieużytkami, terenami rolniczymi oraz osiedlem mieszkaniowym. Na badanym terenie oraz w jego bezpośrednim sąsiedztwie nie występują obszarowe formy ochrony przyrody utworzone na podstawie Ustawy z dnia 16 kwietnia 2004 roku O ochronie przyrody [Dz. U. nr 92, poz. 880 z późn. zm.]. Rozwój działalności rolniczej na tym terenie powiązany był z istniejącym niegdyś obszarem wypoczynku dla pracowników Zakładów Chemicznych „ZACHEM”. Sąsiedztwo Bydgoskich Zakładów Chemicznych „Zachem”, zgodnie z Rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 9 listopada 2010r. w sprawie przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko [Dz. U. 2016 poz. 71], kwalifikuje badany obszar, do przedsięwzięć mogących zawsze znacząco wpływać na środowisko. Zgodnie

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

Na terenie poprzemysłowym, (w granicach Łęgnowo 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 rolniczy ze znaczącym udziałem roślinności naturalnej = 101ha;
- lasy iglaste = 29 ha

Badany teren znajduje się w odległości 700m od wału przeciwpowodziowego. Badany obszar 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].

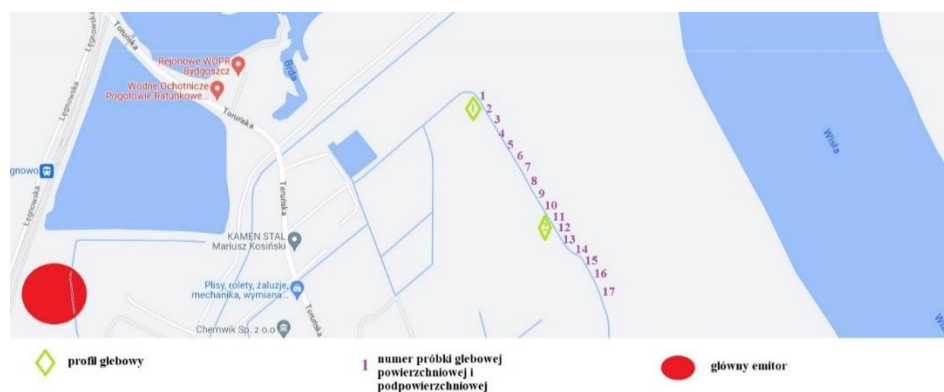


Mapa 1. Lokalizacja miejsca poboru próbek

[<https://www.google.com/maps/@53.095262,18.1132701,13z> 2023]

3.2. MATERIAŁ BADAWCZY

Do badań wyznaczono teren rolniczy ze znaczącym udziałem roślinności naturalnej, na którym wyznaczono 17 punktów badawczych. Pobrano próbki glebowe o naruszonej strukturze z poziomów powierzchniowych (0-25cm) zgodnie z art. 3 ustawy z dnia 27.04.2001 Prawo Ochrony Środowiska – Dz. U. 2018 poz. 799. Poza tym wykonane zostały 2 odkrywki glebowe.



Mapa 2. Schemat poboru próbek glebowych

[<https://www.google.pl/maps/@53.1078035,18.1260661,16z>]



Mapa 3. Schemat poboru próbek roślinnych
[\[https://www.google.pl/maps/@53.1078035,18.1260661,16z\]](https://www.google.pl/maps/@53.1078035,18.1260661,16z)

Materiał do badań pobrano w lipcu 2019 roku podczas czterodniowych prac w terenie. Miejsca poboru wyznaczone zostały na podstawie wcześniejsze analizy map glebowo rolniczych, po wcześniejszych konsultacjach z pracownikami Pracowni Gleboznawstwa i Biochemii. Dokładna lokalizacja poboru próbek wyznaczona została zgodnie z system GPS. Po wykonanych pracach terenowych próbki pozostawione zostały w Pracowni na okres dwóch tygodni do samoistnego wysuszenia. Następnie przygotowane zostały do dalszych analiz po przesianiu przez sito o średnicy oczek 2mm i zapakowanie oraz przechowywanie w szczelnie zamkniętych plastikowych pojemnikach. Pobrany materiał roślinny zakwalifikowano jako mniszek pospolity (*Taraxacum officinale*), po zebraniu został wysuszony, następnie został zmielony w całości liście, korzenie kwiaty, w młynku laboratoryjnym i był przechowywany w szczelnie zamkniętych plastikowych pojemnikach. Do badań wykorzystano próbki zbiorcze, w których skład wchodziły liście, korzenie i kwiaty.

Próbki glebowe zostały pobrane z głębokości 0-25cm. Pobrane zostało 17 próbek zlokalizowanych wzdłuż pola uprawnego na terenie Łęgnowa-Wieś. Łącznie zebrano 17 próbek glebowych, wykonane zostały 2 profile glebowe

oraz pobrano 5 próbek materiału roślinnego. Główny emitor Zakłady Chemiczne „ZACHEM” ma współrzędne 53°09'31.3"N, 18°09'12.01" E.

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

Materiał roślinny pobrany został z 5 wyznaczonych miejsc badawczych. Punkty poboru zlokalizowane były na granicach pól uprawnych.

Tabela 10. Współrzędne geograficzne punktów poboru materiału roślinnego

Materiał roślinny	Współrzędne geograficzne
1	53°06'33.5"N 18°07'39.0"E
2	53°06'28.7"N 18°07'42.7"E
3	53°06'23.8"N 18°07'48.2"E
4	53°06'20.4"N 18°07'50.9"E
5	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 150cm i szerokości 100cm. 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 Polskich [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 cząstki 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 10g gleby z każdej próbki do dwóch zlewek o pojemności 50cm³. Kolejno próbki zalano: 1- wodą destylowaną w ilości 25cm³, 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 1998].

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 zlewki zostało po 5g próbek gleby, następnie dodano 25cm³ 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 100g 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].

Oznaczenie wykonano w następującej kolejności: w szklanej kolbie o pojemności 150cm³ odważono 10g gleby, kolejno dodano 100cm³ 1M octanu sodu, próbki następnie zostały umieszczone na wytrząsarce ELPIN+358A na 2 godziny, tak wytrząśnięte próbki zostały przesączone przez sączki twarde do kolbek stożkowych o pojemności 100cm³, odrzucając pierwsze krople. Z tak przygotowanego przesącza do kolby stożkowej o pojemności 50cm³ przy użyciu pipety pobrano 25cm³ roztworu do którego dodano 2-3 krople fenoloftaleiny. Roztwór miareczkowano 0,1M NaOH do słabo różowego zabarwienia które utrzymywało się powyżej 20 sekund. 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]. Oznaczenie zostało wykonane na spektrometrze PU 9100X Philips. Doświadczenie miało następujący przebieg: odważono 2,5g suchej próbki glebowej do naczynia wirówkowego o pojemności 50cm^3 , następnie dodano 30cm^3 roztworu BaCl_2 , tak przygotowane próbki wirowano na wirówce Beckman GS-GR przy prędkości 3000 obrotów na minutę przez 10 minut. W kolejnym kroku do kolby miarowej o pojemności 100cm^3 przeniesiono roztwór z nad osadu. Do pozostałej po dekantacji próbki glebowej w naczyniu wirówkowym dodano 30cm^3 BaCl_2 , tak przygotowane próbki wytrząsano przez 1 godzinę na wytrząsarce ELPIN+358A. Następnie próbki poddano wirowaniu przy prędkości 3000 obrotów na minutę przez 10 minut na wirówce Beckman GS-6R. Kolejno roztwór z nad osadu przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100cm^3 . Powyższe czynności zostały powtórzone trzykrotnie. Całą zawartość kolby miarowej o pojemności 100cm^3 uzupełniono do znaku pojemności roztworem BaCl_2 , następnie wymieszano i przesączono przez sączki. W tak przygotowanych roztworach na spektrofotometrze PU 9100X Philips 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 składniki oznaczane 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 $N_{\text{ogólnego}}$. [<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 węgla 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 węgla wapnia.

Tabela 11. Wyznaczanie masy próbki do oznaczeń w zależności od wstępnie oszacowanej ilości węglanów w glebie [<http://laboratorium629.w.interiowo.pl> 2022]

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 węgla 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 węgla wapnia wskutek zastosowania 10% kwasu solnego na glebę. Urządzenie składa się z dwóch biuret połączonych rurką, z których jedna jest kalibrowana, a druga nieskalibrowana łączy się z butelką wypełnioną roztworem nasyconego roztworu CuSO_4 i połączona węzłem

gumowym z naczynkiem reakcyjnym, w którym przebiega proces rozkładu węglanu wapnia pod wpływem 10% HCl. Wydzielany w wyniku reakcji CO₂ dostaje się do rurki wypełnionej roztworem CuSO₄ powodując wypieranie tej cieczy z rurki. 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 [g].

3.3.9. Oznaczanie całkowitej zawartości metali ciężkich w glebie i roślinie

Do oznaczania całkowitej zawartości metali ciężkich 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.

	próbka gleby – 4g	próbka rośliny – 0,5g
Krok 1	1. 25ml HF 2. 12,5ml HClO ₄ odparowano	1. 10ml HF 2. 5ml HClO ₄ Odparowano
Krok 2	1. 25ml H ₂ O wody destylowanej 2. 12,5ml HClO ₄ odparowano	1. 10ml H ₂ O wody destylowanej 2. 5ml HClO ₄ Odparowano

cd. tabeli 12

Krok 3	1. 25ml H ₂ O wody destylowanej 2. 5ml 1:1 HNO ₃ 3. 2,5ml 35% H ₂ O ₂ odparowano	1. 25ml H ₂ O wody destylowanej 2. 5ml 1:1 HNO ₃ 3. 1ml 35% H ₂ O ₂ Odparowano
--------	---	---

Tak przygotowany materiał po mineralizacji przeniesiono do kolb miarowych 50cm³ i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. W tak przygotowanych próbkach z wykorzystaniem spektrofotometru ASA przeprowadzona oznaczenia zawartości metali ciężkich za pomocą aparatu Solar 969. 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 wykorzystano metodę Lindsaya'a i Norvell'a [1978] z zastosowaniem 1M kwasu dietylinotriaminopentaoctowego (DTPA) jako ekstrahenta. Oznaczenie wykonano według procedury: do stożkowych kolb o pojemności 250cm³ nważono 15g próbki glebowej, odważoną glebę zalano 30cm³ DTPA o pH 7,3 i poddano wytrząsaniu na wytrząsarce ELPIN+358A przez 2 godziny. Następnie zawiesiny glebowe zostały przesączone przez sączki do próbek o pojemności 10cm³ z których zasycane będą roztwory do oznaczeń metodą ASA. Gdy konieczne było wykorzystanie rozcieńczenia objętość estrahenta mnożono razy wartość tego rozcieńczenia. Zawartość metali ciężkich w próbach obliczono według wzoru:

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

Końcowe oznaczenie zawartości i form bioprzyswajalnych metali ciężkich oznaczono z wykorzystaniem metody atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej na spektrofotometrze SOLAR 696.

Wszystkie analizy w pracy 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 w 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. Doświadczenie zostało przeprowadzone w następującej kolejności: próbka została wysuszona a następnie wyprażona przez 30 sekund w temperaturze 750°C. Następnie próbka została zdepozycjonowana a para rtęci przeszła przez kolumnkę katalityczną gdzie przechwycona została przez urządzenie AMA 254, cały proces trwa 140 sekund. Kolejno został wykonany pomiar absorpcji atomowej który trwał 45 sekund. Ostatnim etapem było uzyskanie krzywej kalibracyjnej oraz analiza statystyczna wyników [Malczyk i Dąbkowska-Naskręt 2001].

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 0-25cm 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.

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

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

Do oceny ilości pierwiastków w analizowanych próbkach stosuje się takie wskaźniki jak: zanieczyszczenia, wzbogacenia oraz indeks geoakumulacji.

Wskaźnik zanieczyszczenia pokazuje wpływ oddziaływania ludzkiego 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 człowieka. 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 z 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 człowieka [Zhanng, Liu 2002].

Indeks geoakumulacji (Igeo) porównuje zawartość metali badanych próbek z naturalną koncentracją tych metali w glebie. Obliczany jest z wzoru:

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

gdzie:

$I_{geo} \leq 0$ – niezanieczyszczony

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

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

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

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

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

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

4.WYNIKI

4.1. MORFOLOGIA I SYSTEMATYKA PROFILI GLEBOWYCH

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

Rząd- GLEBY SŁABO UKSZTAŁTOWANE (S)

Typ- MADY WŁAŚCIOWE (SF)

Podtyp- MADY WŁAŚCIOWE PRÓCHNICZNE (SFh)

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

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



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	Przejście poziomów	Układ
			w stanie suchym	w stanie wilgotnym			
1	Ap	0-27	10YR 4/3	10YR 3/2	agregatowa – drobna- gruzelkowa- średnio trwała	wyraźne	luźny
2	Ah	27-47	10YR 5/2	10YR 5/1	agregatowa -drobna- ziarnista – średnio trwała	stopniowe	luźny

cd. tabeli 13

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

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



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	luźny
2	A2	24-49	10YR 5/2	10YR 5/1	agregatowa - drobna-ziarnista – średnio trwała	stopniowe	luźny
3	A3	49-88	10YR 5/6	10YR 6/6	agregatowa – drobna - foremnowielosć cienna, ostrokrawędzista – średnio trwała	stopniowe	luźny
4	A4	88-107	10YR 5/6	10YR 6/6	agregatowa – drobna - foremnowielosć cienna, ostrokrawędzista – średnio trwała	zaciekowe	luźny
5	C	>107	10YR 6/6	10YR 4/3	agregatowa - średnia-ziarnista – średnio trwała	stopniowe	luźny

4.2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE PROFILI GLEBOWYCH

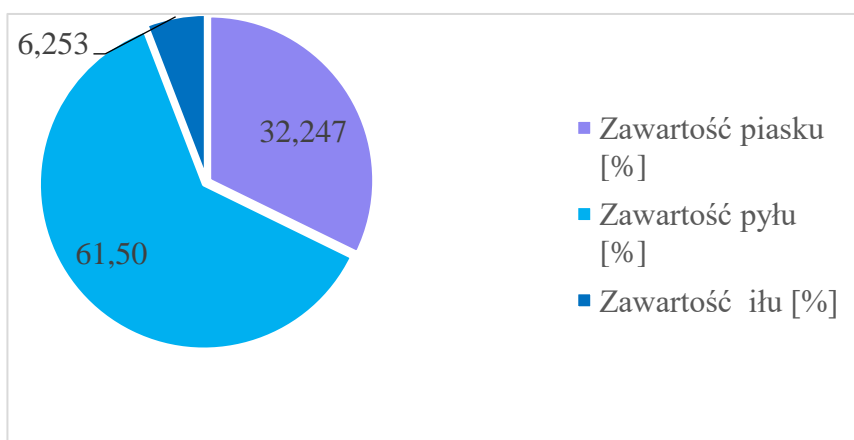
4.2.1. Skład granulometryczny

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 ogółem [%]			Podgrupa gleby wg PTG 2019
		Piaskowej 2,0-0,05mm	Pyłowej 0,05-0,002mm	Iłowej <0,002mm	
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). 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 łu w % w profilach glebowych

Średnia zawartość frakcji piaskowej w badanych próbkach wynosiła 32,25%, frakcji pyłowej 61,50% a frakcji łuwej 6,25% (wykres 1).

4.2.2. Wybrane właściwości fizyczne i chemiczne

W badanych profilach glebowych wybrane właściwości fizyczne i chemiczne kształtowały się w następujący sposób.

Tabela 16. Wartości wybranych właściwości fizyczne i chemiczne próbek pobranych z profili glebowych

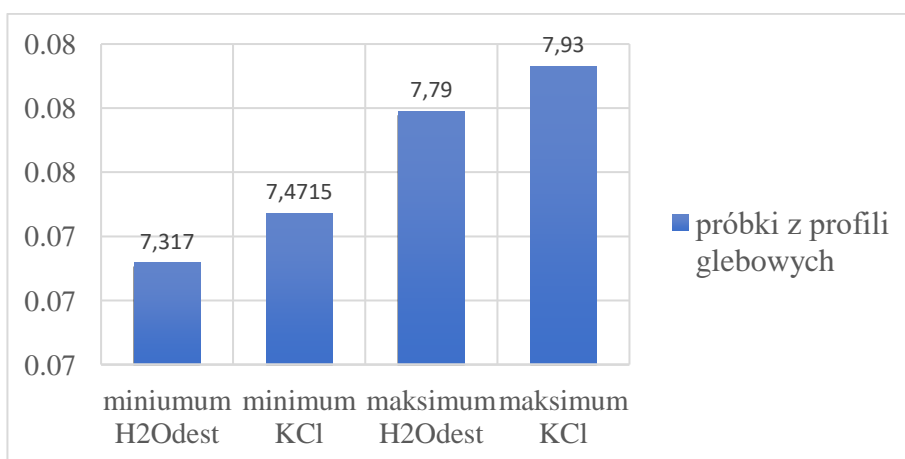
Poziom genetyczny	Głębokość poboru próbki [cm]	pH		Wartość λ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Zawartość CaCO_3 [%]
		$\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$	1M KCl		
Profil nr I					
Ap	0-27	7,41	7,56	582,52	0,41
Ah	27-47	7,38	7,71	582,55	0,51
2A2	47-85	7,52	7,63	616,54	0,41
2AC	85-110	7,45	7,54	604,11	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).

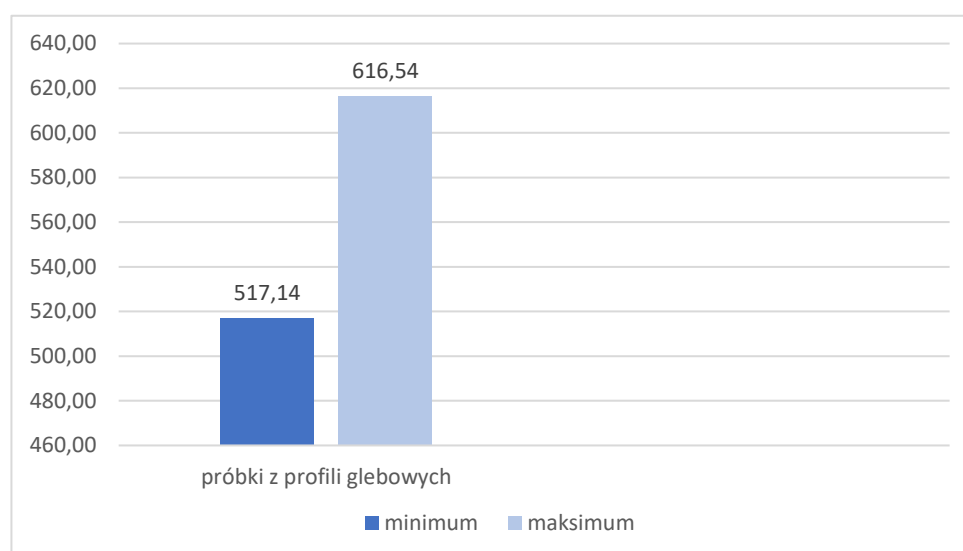
Wartość pH_{KCl} (1M KCl) w analizowanych próbkach pochodzących z profili glebowych mieściła się w zakresie od 7,47 do 7,93 (wykres 2). Najniższa i najwyższa wartość pH_{KCl} została oznaczona w próbce pobranej z profilu glebowego numer 2 (tabela 16).



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

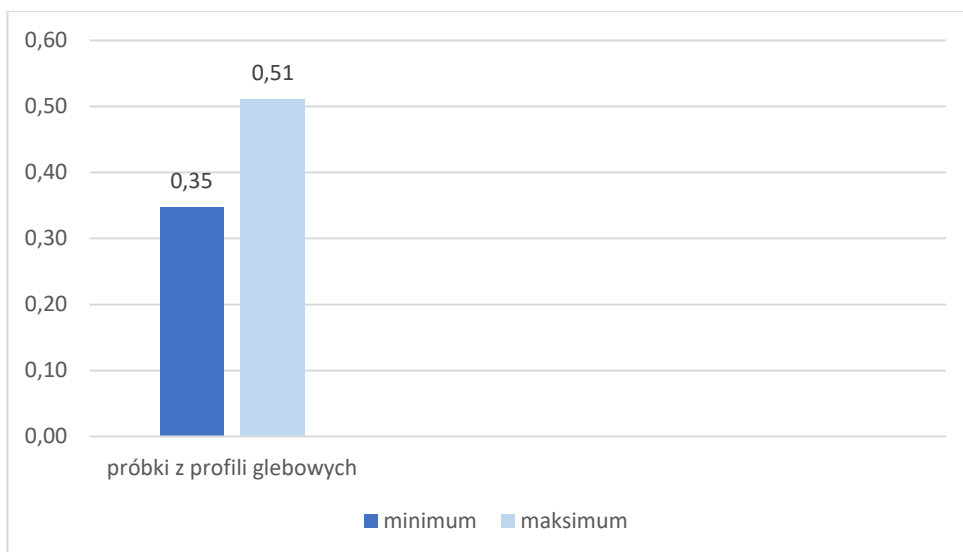
Próbki pobrane z profili glebowych w przypadku wartości pH_{KCl} oraz wartości $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ cechowały się bardzo podobnymi wartościami odczynu wrażonymi jednostką pH.

Przewodność elektrolityczna w próbkach pochodzących z profili glebowych kształtowała się w przedziale od 517,14 do 616,54 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (wykres 3), Wartości tej cechy są zbliżone w próbkach pobranych z profili glebowych (tabela 16).



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

W badanych próbkach pochodzących z profili glebowych zawartość węgla wapnia mieściła się przedziale 0,35% do 0,51%. Zarówno wartość najwyższa jak i najniższa zostały oznaczone w próbkach z profilu numer 2 (tabela 16)



Wykres 4. Minimalna i maksymalna wartość węgla wapnia w % w badanym materiale glebowym

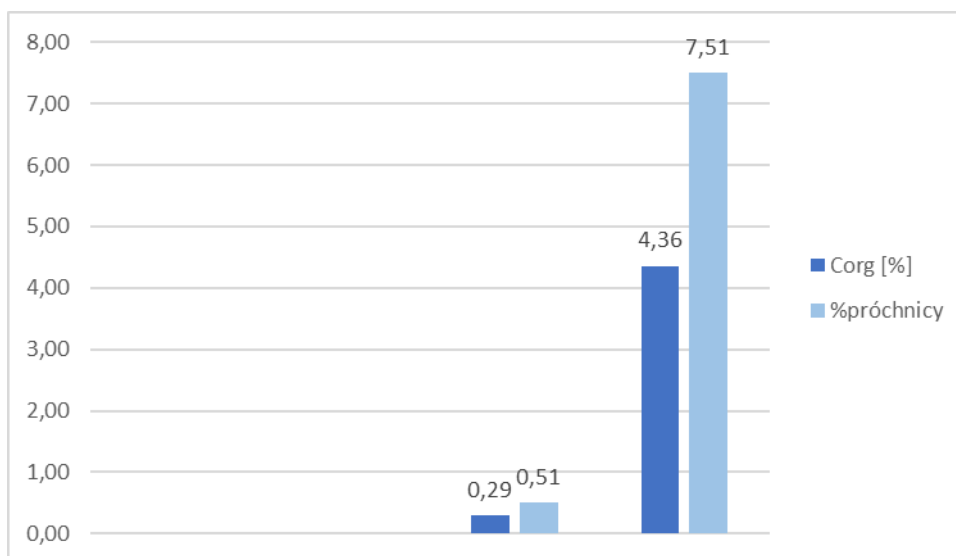
Tabela 17. Zawartość węgla organicznego, próchnicy i azotu ogółem w badanych profilach glebowych

Poziom genetyczny/Numer próby	C_{org} [%]	C_{org} [$g \cdot kg^{-1}$]	%próchnicy	$N_{ogółem}$ [%]	
Profil I	Ap	4,36	43,57	7,51	0,17
	Ah	3,07	30,66	5,29	0,14
	2A2	2,13	21,29	3,67	0,14
	2AC	1,57	15,74	2,71	0,13
	2C	0,48	4,77	0,82	0,13
Profil II	Ap	1,58	15,79	2,72	0,15
	A2	1,46	14,58	2,51	0,15
	A3	1,18	11,77	2,03	0,15
	A4	0,85	8,48	1,46	0,14
	C	0,29	2,94	0,51	0,13

Procentowa zawartość węgla organicznego w badanych profilach glebowych mieściła się w przedziale od 0,29% do 4,36% (tabela 17). Najwyższa jego zawartość została oznaczona w próbkach pochodzących z profilu numer 1, a najniższa z próbek glebowych pochodzących z profilu numer 2 (wykres 5).

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).

Zawartość azotu ogólnego 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).



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

4.2.3. Ocena kompleksu sorpcyjnego

Tabela 18. Wartości poszczególnych elementów kompleksu sorpcyjnego w próbkach badanych 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]	Stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami [%]
		K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺				
Profil 1								
Ap	0-27	0,28	0,51	7,38	8,56	0,75	9,31	91,96
Ah	27-47	0,07	0,19	2,25	2,73	0,74	3,47	78,54
2A2	47-85	0,98	1,44	18,15	21,76	0,62	22,38	97,22
2AC	85-110	0,04	0,12	0,78	1,17	0,25	1,41	82,45
2C	>110	0,09	0,15	2,46	3,05	0,74	3,79	80,36
Profil 2								
Ap	0-24	0,33	0,70	5,19	6,71	0,87	7,58	88,51
A2	24-49	0,88	1,12	15,56	18,33	0,99	19,32	94,85
A3	49-88	0,17	0,33	2,13	3,85	0,99	4,84	79,52
A4	88-107	0,17	0,37	1,07	2,39	0,74	3,13	76,28
C	>107	0,19	0,47	2,36	3,87	0,50	4,36	88,56

Zawartość kationów wymiennych w badanych próbkach profili glebowych ma następujący układ $\text{Ca}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{K}^+$. Najwyższa zawartość kationów wapnia, sodu, magnezu oraz potasu została oznaczona w próbce z profilu 1. Najniższa zawartość wyżej wymienionych kationów także została oznaczona w próbkach pobranych z profilu numer 1 (tabela 18).

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 (tabela 18).

Wartości kwasowości hydrolitycznej (Hh) w badanym materiale kształtowały się w przedziale od $0,25 \text{ cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ do $0,99 \text{ cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$, najniższa wartość została oznaczona w profilu glebowym numer 1, najwyższa w profilu numer 2 (tabela 18).

Stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami w badanych profilach mieścił się w zakresie od 78,54% do 97,22% i w przypadku pozostałych oznaczanych paramentów został oznaczony w próbkach w profilu numer 1 (tabela 18).

4.2.4. Całkowita zawartość metali ciężkich

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

cd. tabeli 19

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: Fe> Mn>Zn>Cu>Ni>Pb>Hg. Najniższa zawartości została oznaczona dla rtęci w profilu glebowym numer 1, a najwyższa dla żelaza także w profilu glebowym numer 1. W badanych próbkach oznaczono także stężenie chromu i kadmu, uzyskane wyniki były poniżej progu wykrywalności aparatu.

Tabela 20. Wybrane parametry statystyczne całkowitej zawartości metali ciężkich w próbkach profili glebowych [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$].

Miara	Fe [$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Pb [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Cu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Ni [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Zn [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Mn [$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Hg [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]
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 $26,12 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Najniższa wartość wynosiła $13,50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 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 zaś 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

Tabela 21. Zawartość bioprzyswajalnych metali ciężkich w profilach glebowych [mg·kg⁻¹].

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

cd. tabeli 21

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 (tabela 21).

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

4.2.6. Stosunek C:N

Tabela 22. Stosunek węgla do azotu w badanych próbkach z profili glebowych

Stosunek C:N		
Profil 1	Ap	12:1
	Ah	11:1
	2A2	31:1
	2AC	23:1
	2C	3:1

cd. tabeli 22

Profil 2	Ap	7:1
	A2	11:1
	A3	6:1
	A4	11:1
	C	2:1

Najniższy stosunek C:N w badanych próbkach został oznaczony w próbce pochodzącej z profilu glebowego numer 2 poziomu C . Najwyższy przyjął wartość 31:1 i został oznaczony w profilu glebowym numer 1 w poziomie 2A2 (tabela 22).

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.

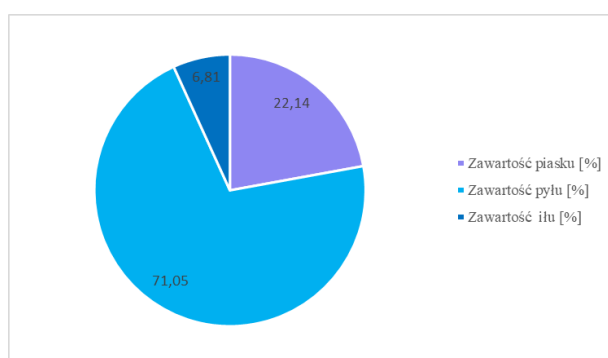
Tabela 23. Skład granulometryczny próbek glebowych

Numer punktu	Zawartość frakcji ogółem [%]			Podgrupa gleby wg PTG 2019
	Piaskowa 2,0-0,05mm	Pyłowa 0,05- 0,002mm	Ilowa <0,002mm	
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

cd. tabeli 23

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 23). 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.



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 ilowej 6,81% (wykres 6).

4.3.2. Wybrane właściwości fizyczne i chemiczne

W badanych próbkach glebowych wybrane właściwości fizyczne i chemiczne kształtowały się w następujący sposób.

Tabela 24. Wartości wybranych właściwości fizyczne i chemiczne próbek glebowych

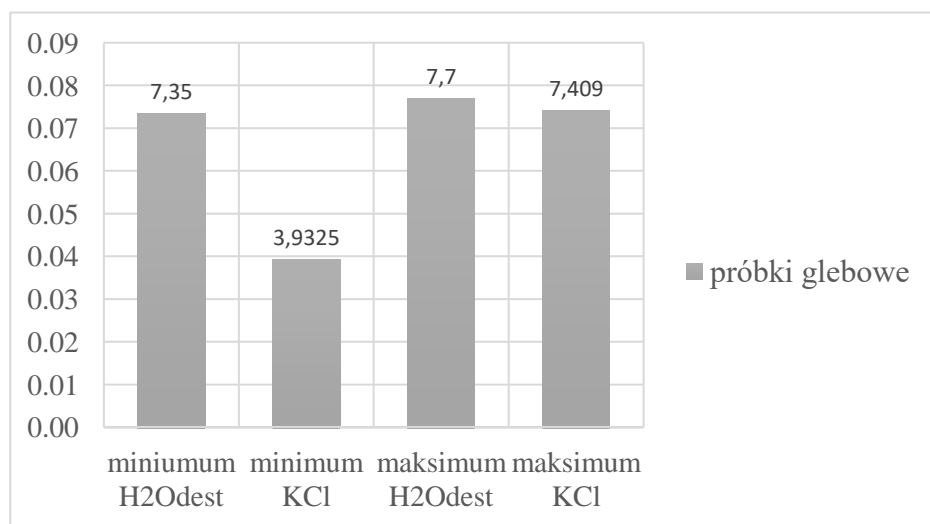
Numer próby	pH		Wartość λ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	Zawartość CaCO ₃ [%]
	H ₂ O _{dest}	1 M KCl		
1	7,59	3,93	700,14	0,66
2	7,58	7,08	418,20	0,55
3	7,69	7,21	577,45	0,32
4	7,70	7,22	582,55	0,22
5	7,60	7,36	556,18	0,24
6	7,53	7,38	692,13	0,37
7	7,39	7,21	515,76	0,32
8	7,40	7,16	479,47	0,30
9	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

cd. tabeli 24

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 24).

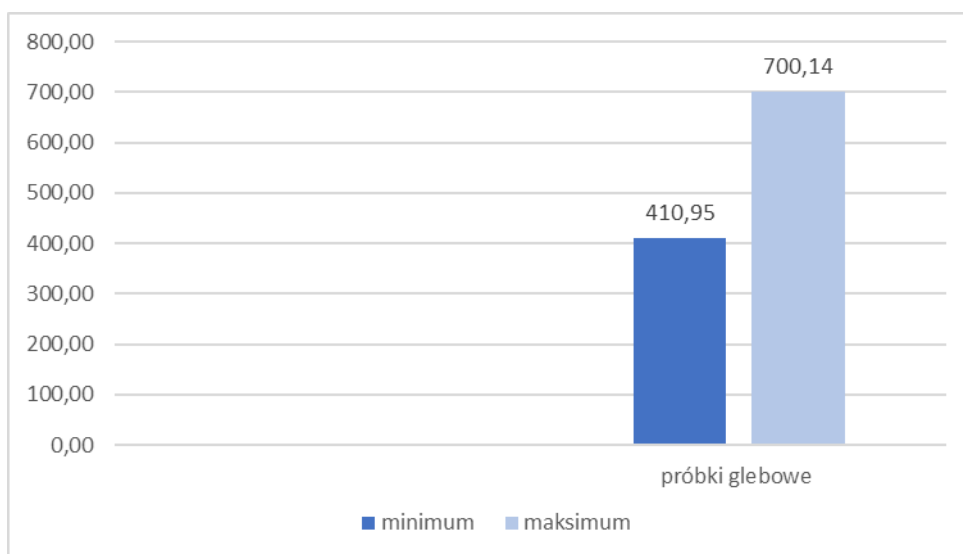
Wartość pH_{KCl} (1M KCl) w badanych próbkach glebowych przyjmowała wartości w jednostkach pH od 3,93 do 7,41 (wykres 7). Najniższa wartość pH_{KCl} została oznaczona w próbce numer 1 natomiast najwyższa w próbce glebowej numer 14 (tabela 24).



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

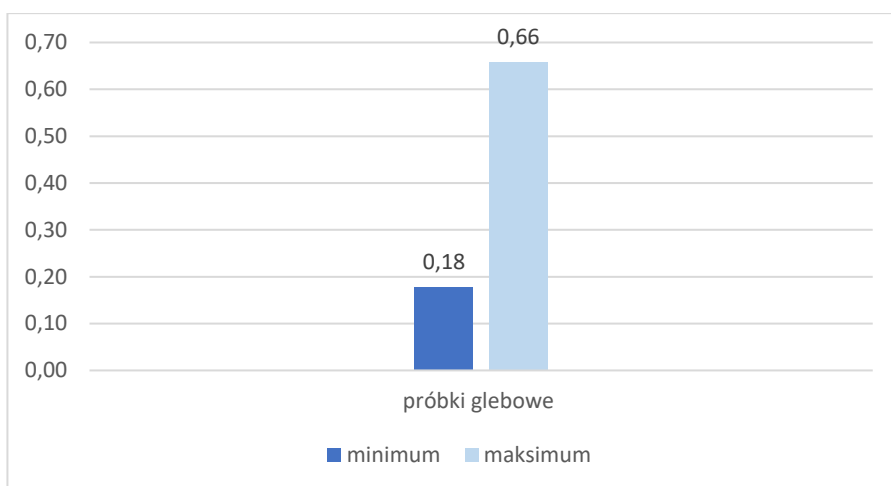
Wartości pH_{H_2O} badane w próbkach glebowych były zbliżane a wartość pH_{KCl} była zróżnicowana.

W badanych próbkach glebowych wartość przewodności elektronicznej mieściła się w przedziale od 410,95 do 700,14 $\mu S \cdot cm^{-1}$ (wykres 8). Najwyższa została oznaczona w próbce numer 1 a najniższa w próbce numer 11 (tabela 24).



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

W badanych próbkach procentowa zawartość węgla wapnia 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 24).



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

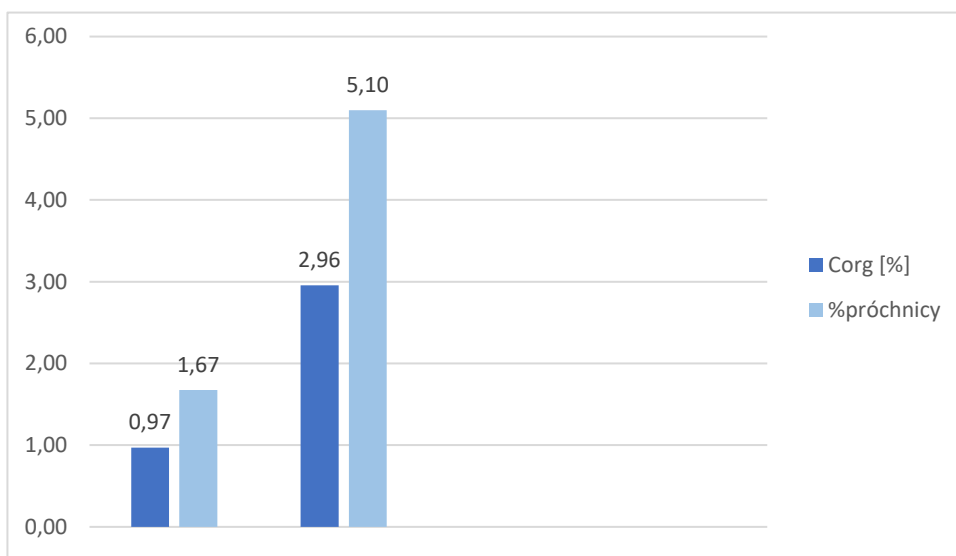
Tabela 25. Wartości wybranych właściwości fizyczne i chemiczne próbek glebowych

Numer próby	C _{org} [%]	C _{org} [g·kg ⁻¹]	%próchnicy	N _{ogólny} [%]
1	2,56	25,61	4,42	0,26
2	2,36	23,56	4,06	0,24
3	1,47	14,72	2,54	0,15
4	1,78	17,77	3,06	0,14
5	2,18	21,76	3,75	0,13
6	2,96	29,57	5,10	0,20
7	2,74	27,39	4,72	0,20
8	2,29	22,92	3,95	0,17
9	2,24	22,37	3,86	0,15
10	0,97	9,71	1,67	0,14
11	2,65	26,55	4,58	0,14
12	2,13	21,33	3,68	0,18
13	2,29	22,95	3,96	0,18
14	1,78	17,75	3,06	0,21
15	2,90	28,97	5,00	0,15
16	2,19	21,88	3,77	0,19
17	2,29	22,93	3,95	0,22

Procentowa zawartość węgla organicznego w badanych próbkach glebowych mieściła się w przedziale od 0,97% do 2,96% (tabela 25). Najwyższa jego wartość została oznaczona w próbce numer 10, a najniższa w próbce numer 6 (wykres 10).

Zawartość próchnicy w badanych próbkach glebowych kształtowała się w zakresie od 1,67 mg·kg⁻¹ do 5,10 mg·kg⁻¹ (tabela 24). Najwyższa jej wartość została oznaczona w próbce numer 10 a najniższa w próbce numer 6 (wykres 10).

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 (tabela 25).



Wykres 10. Minimalna i maksymalna zawartość węgla organicznego i %próchnicy w badanym materiale glebowym

4.3.3. Ocena kompleksu sorpcyjnego

Tabela 26. Wartości poszczególnych elementów kompleksu sorpcyjnego w badanych próbkach

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

Zawartość kationów wymiennych w badanych próbkach z profili glebowych ma następujący układ $\text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Najwyższa wartość kationów wapnia została oznaczona w próbce numer 7, sodu w próbce numer 3, magnezu w próbce numer 1 oraz potasu w próbce numer 6. Najniższa wartość wyżej wymienionych kationów została oznaczona w próbce numer 11 (tabela 26).

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 $21,41 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ (tabela 26).

Wartości kwasowości hydrolitycznej (Hh) w badanym materiale kształtowały się w przedziale od $0,50 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ do $0,99 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$, najwyższa została oznaczona w próbce numer 4,5 i 13 a najniższa została oznaczona w próbce numer 11. Średnia wartość kwasowości w badanych próbkach wynosiła $0,82 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ (tabela 26).

Stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami w badanych próbkach mieścił się w zakresie od 75,48 % do 98,25 % najwyższy zostały oznaczony w próbce numer 7 a najniższa została oznaczona w próbce numer 11. Średni stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego w badanych próbkach wynosiła 93,06 % (tabela 26).

4.3.4. Całkowita zawartość metali ciężkich

Tabela 27. Całkowita zawartość metali ciężkich w badanych próbkach glebowych

Numer próby	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	0,12	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

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

Tabela 28. Wybrane parametry statystyczne całkowitej zawartości metali ciężkich w próbkach profili glebowych [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$].

Miara	Fe [$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Pb [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Cu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Ni [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Zn [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Mn [$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$]	Hg [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]
\bar{x}	26,59	1,07	10,99	9,28	51,20	1,17	0,20
Min.	5,90	0,12	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	0,92	0,44	4,24	-0,79	1,45	5,40	6,34
SD	9,29	0,44	5,10	1,80	27,78	0,42	0,11
CV (%)	34,95	41,29	46,38	19,37	54,25	36,15	51,58

Średnia zawartość żelaza w badanych próbkach glebowych wynosiła $26,59 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Najniższa wartość 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 $0,12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 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 $0,56$, najniższa natomiast w próbce numer 3 i przyjęła wartość $0,11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (tabela 28).

4.2.5. Zawartość bioprzyswajalnych form metali ciężkich

Tabela 29. Zawartość bioprzyswajalnych metali ciężkich w badanych próbkach glebowych [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$].

Numer próby	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 [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]
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

Najniższa zawartość bioprzyswajalnych form metali ciężkich została oznaczona dla niklu i wynosiła $0,01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Wartość ta została oznaczona w próbkach numer 9, 10 i 12. Najwyższa wartość została oznaczona dla cynku i wynosiła $1,61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Została oznaczona w próbce numer 8 (tabela 29).

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

4.3.6. Stosunek C:N

Tabela 30. Stosunek węgla do azotu w badanych próbkach glebowych

Próbki glebowe	1	9:1
	2	9:1
	3	10:1
	4	12:1
	5	16:1
	6	15:1
	7	13:1
	8	13:1
	9	15:1
	10	7:1
	11	19:1
	12	12:1
	13	12:1
	14	8:1
	15	19:1
	16	11:1
	17	10:1

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.

4.4. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE MATERIAŁU ROŚLINNEGO

4.4.1. Całkowita zawartość metali ciężkich

Tabela 31. 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]
r6a	19,04	0,00	0,24	0,22	0,03	0,71	0,13
r7a	23,37	1,02	11,92	8,40	151,67	1,12	0,08
r2a	12,74	0,30	12,91	8,03	71,74	0,45	0,10
r17a	27,41	0,05	28,61	8,08	121,67	0,83	0,08
r11a	34,97	0,49	11,30	8,62	72,97	1,24	0,07

Zawartość metali w materiale roślinnym miała następującą kolejność: Fe> Mn>Zn>Cu>Ni>Pb>Hg. Najniższa zawartości została oznaczona dla ołowiu w próbce numer r 6 a najwyższa dla żelaza w próbce numer r11.

Tabela 32. Wybrane parametry statystyczne całkowitej zawartości metali ciężkich w badanym materiale roślinnym [mg·kg⁻¹].

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	-0,15	0,90	2,20	4,91	0,16	-1,30	1,20
SD	7,52	0,37	9,06	3,23	51,61	0,29	0,02
CV (%)	31,99	99,90	69,74	48,45	61,73	32,87	22,43

Średnia zawartość żelaza w badanym materiale roślinnym wynosiła $23,50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Najniższa wartość wynosiła $12,74 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ w próbce r 2, najwyższa wynosiła $34,97 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ w próbce numer r 11. Średnia zawartość ołowiu to $0,37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najwyższa wartość to $1,02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ oznaczona w próbce numer r7, najniższa wartość $0,00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ została oznaczona w próbce numer r 6. 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 r 6, najwyższa wartość została oznaczona w próbce numer r 17 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 numer 1 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 wynosiło $151,67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najniższe zaś w próbce numer r 6 i wynosiło $0,03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 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 r 6 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 32).

4.4.2. Zawartość bioprzyswajalnych form metali ciężkich

Tabela 33. Zawartość bioprzyswajalnych metali ciężkich w badanych 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

Najniższa zawartość bioprzyswajalnych form metali ciężkich została oznaczona dla niklu i wynosiła 0,02. Wartość ta została oznaczona w próbkach numer r 6, r 7 i r 2. Najwyższa wartość została oznaczona dla żelaza i wynosiła 1,06. Została oznaczona w próbce numer r 17 (tabela 33).

Średni całkowity udział form przyswajanych w całkowitych zawartościach metalu pochodzących z materiału roślinnego wynosił: 0,002 % (Fe), 37,18% (Pb), 1,60% (Cu), 0,40% (Ni) oraz 0,77 % (Zn).

4.5. ANALIZY STATYSTYCZNE

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 fizyko-chemicznymi w próbkach glebowych, wyliczono podstawowe statystyki opisowe, takie jak: średnia arytmetyczna (\bar{x}), wartość minimalna (min) oraz maksymalna (max), kurtoza, odchylenie standardowe (SD), szereg analiz korelacji ze współczynnikiem r Pearsona, oraz jednoczynnikową analizę ANOVA. 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 34. Podstawowe miary statystyczne zawartości metali w badanych 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	1,07	10,99	9,28	51,20	1,00	0,20
min.	13,50	0,12	7,06	6,17	20,41	0,65	0,11
max.	35,94	1,98	26,08	12,71	125,22	1,36	0,56
Kurtoza	0,92	0,44	4,24	-0,79	1,45	5,40	6,34
SD	6,83	0,44	5,10	1,80	27,78	0,29	0,11
CV (%)	34,95	41,29	46,38	19,37	54,25	36,15	51,58

Tabela 35. 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}	26,59	1,07	10,99	9,28	51,20	1,17	0,20
min.	5,90	0,12	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	0,92	0,44	4,24	-0,79	1,45	5,40	6,34
SD	9,29	0,44	5,10	1,80	27,78	0,42	0,11
CV (%)	34,95	41,29	46,38	19,37	54,25	36,15	51,58

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

Tabela 36. Podstawowe miary statystyczne zawartości bioprzyswajalnych form metali w badanych próbkach glebowych [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]

Miara	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 [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]
\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

Tabela 37. Podstawowe miary statystyczne zawartości bioprzyswajalnych form metali w badanym materiale roślinnym [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]

Miara	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 [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]
\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

Współczynniki korelacji Pearsona (CV) 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. Nieistotny statystycznie wpływ został opisany w frakcji ilowej oraz pyłowej badanych próbek. W większości cech wartości poszczególnych metali ciężkich przyjmowały dodatnie wartości, co świadczy o tym, że dana właściwość gleby sprzyjała kumulacji danego pierwiastka w glebie.

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

Tabela 38. Współczynnik korelacji pomiędzy zawartością analizowanych pierwiastków a właściwościami fizyko-chemicznymi w próbkach glebowych

	Piasek 2,0- 0,05mm	Pył 0,05- 0,002mm	H <0,002mm	H ₂ Odest	I M KCl	Wartość λ [μS·cm ⁻¹]	Zawartość CaCO ₃ [%]	C _{org} [%]	% próchnicy	N _{org} [%]	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	0,191
Zawartość form bioprzystępnych [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	0,004	0,021	0,050	0,023	0,017	

>-0,4 -0,200 0,000 0,200 <0,4

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

Tabela 39. Średnie kwadraty z analizy wariancji analizowanych zanieczyszczeń w badanych próbkach

Źródło zmienności		Próbka	Błąd
Liczba stopni swobody		16	17
Całkowita zawartość [mg·kg ⁻¹]	Fe	1467952155,528	91747009,720
	Pb	3,330	0,208
	Cu	441,932	27,621
	Ni	54,949	3,434
	Zn	13115,052	819,691
	Mn	3021814,319	188863,395
	Hg	0,190	0,012
Zawartość form bioprzyswajalnych [mg·kg ⁻¹]	Fe	0,350	0,022
	Pb	0,005	0,000
	Cu	0,056	0,003
	Ni	0,007	0,000
	Zn	2,593	0,162

4.6. OCENA ZANIECZYSZCZENIA GLEB

Do oceny zanieczyszczenia gleby wykorzystuje się kilka podstawowych wskaźników.

Wskaźnik zanieczyszczenia (CF) jest ważnym wskaźnikiem stosowanym do oceny zanieczyszczenia terenu. Ocenia on zanieczyszczenia, które do gleby wprowadzone zostały poprzez działalność człowieka. Wskaźnik ten oblicza się poprzez stosunek zawartości metalu do zawartości tego metalu w stosunku do tła geochemicznego. Nazwa „ tło geochemiczne ” oznacza średni, naturalny i początkowy skład chemiczny podłoża geologicznego. W prowadzonych badaniach wykonane zostały 2 profile glebowe. Próbkę pobrane z tych profili były analizowane na zawartość metali ciężkich, średnie zawartości danego metalu były wykorzystane jako wartości tła geochemicznego w obliczeniach.

Tabela 40. 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	19,69	1,02	2,26
max.	1,32	0,95	1,44	2,50	6,72	1,85	0,59
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 współczynnik zanieczyszczenia badanych próbek ołowiem oraz rtęcią. Umiarkowany stopień zanieczyszczenia według tego wskaźnika został oznaczony dla żelaza, miedzi niklu oraz manganu. Bardzo wysoki współczynnik zanieczyszczenia został wskazany dla cynku (tabela 40).

Indeks geoakumulacji (Igeo), określa stopień zanieczyszczenia pierwiastkami metalicznymi gleb. Porównuje on zawartość danego metalu w próbce z jego naturalną zawartością w skale macierzystej (tło geochemiczne).

Pierwotnie został zdefiniowany przez Müllera (1969) dla stężeń metali we frakcji dwumikronowej.

Tabela 41. 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 niezanieczyszczony ołowiem i rtęcią, umiarkowanie zanieczyszczony miedzią oraz niklem, umiarkowanie do znacznie zanieczyszczony cynkiem oraz silnie zanieczyszczony żelazem oraz manganem.

Wskaźnik wzbogacenia (EF), ocenia rozmieszczenie metali w poziomach genetycznych profili glebowych. 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 42. 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.	3,53	0,76	0,56	0,05	0,98	0,42
max.	1,38	0,91	0,53	0,20	0,71	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 w przypadku cynku.

5. DYSKUSJA

5.1. PRÓBKIE GLEBOWE

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, każde jest równo ważne i każdy z nich wzajemnie na siebie oddziałuje [Karlen i in. 2003].

Mady właściwe to gleby wytworzone z utworów aluwialnych, a zasięgi ich występowania pokrywają najczęściej z okresowo zalewanymi obszarami teras rzecznych [Dąbkowska – Naskręt 1990, Bednarek i Jankowski 2016, 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]. W badaniach prowadzonych przez Bednark i in [2004] oraz Macka [2015], frakcja pyłowa, przeważała w badanych próbkach i składała się 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. Gleby pyłowe, są też bardziej podatne na erozję [Bednarek i in. 2004, Mocek 2015]. 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 próbkach powierzchniowych, można zaliczyć do utworów bezszkieletowych o znaczącym udziale frakcji pyłowej w której dominowała pod frakcja 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 2009]. 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. W badaniach przeprowadzonych przez Karczewską [2008] gleby ciężkie to takie, do których zaliczamy gliny oraz łą, które w przeciwieństwie do badanych gleb, są trudniejsze w uprawie i wymagają optymalnych warunków wilgotnościowych dla przeprowadzenia zabiegów agrotechnicznych. 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 z 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, wykazując na odczyn lekko kwaśny. W innych badaniach prowadzonych również przez Piekarczyk [2013] kwasowość wymienna w glebach lekkich kształtuje się w zakresie od wartości 5,1 do 5,4 charakterystyczne dla odczynu kwaśnego.

Stopień zasolenia gleb określa się poprzez oznaczenie przewodności elektrolitycznej. Wyróżniamy zasolenie pierwotne oraz wtórne. Zasolenie wtóre to wynik działalności człowieka, natomiast pierwotne polega na gromadzeniu się soli pochodzącej z skały macierzystej podczas procesów naturalnych [Greszta 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 $1338 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

W badaniach przeprowadzonych przez Murawską i in. [1997], na glebach rolniczych Wierzchucinka, zawartość węgla ogółem 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].

W naturalnych warunkach najbardziej zasobne w węglan wapnia są gleby wapienne [Dong i in. 2014]. Badania Sosulskiego i in. [2014] donoszą, że węglan wapnia korzystnie wpływał na odczyn badanych próbek gleby. Zawartość węglanów wapnia powoduje zmianę odczynu gleby na zasadowy, co zmniejsza przemieszczanie się 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 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%.

Główne źródło azotu w glebach pochodzi z atmosfery, powierzchniowa warstwa może zawierać od 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 wykazała, że zawartość azotu w 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]. Natomiast stosunek węgla

do azotu C:N w badaniach Krzaklewskiego i in. [2016], wynosił od 10 do 13. W badanych glebach Łęgnowa Wieś, 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. 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 [Bielińska i in. 2012], 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 Ap, A3, C, jako gleby czyste. Próbki glebowe numer 4,5,6,7,8,9,12,13, 16, próbki z profilu numer 1 z poziomu Ap i Ah oraz próbki z profilu numer 2 z poziomów A2 i A4 jako gleby słabo zanieczyszczone. Do gleb średnio zdegradowanych klasyfikują się próbki numer 11 i 15 oraz próbka z profilu numer 1 poziomu BC, do gleb wysoko zdegradowanych klasyfikuje się próbka z profilu 2 poziomu 2A2 (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. Duży 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 ogólnego ogranicza straty azotu na drodze wymywania.

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 badań 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 i przyjmuje wartości od 75,48% do 98,25%. Kwasowość hydrolityczna powiązana jest z jonami Al³⁺ oraz wodoru kompleksu sorpcyjnego i roztworu glebowego. Jest to miara wysycenia gleb kompleksu sorpcyjnego wodorem [Ostrowska i in. 1991]. W badaniach Jaworskiej i in. [2008] stwierdzono przewagę kationów Ca⁺ na 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 Ca⁺². Kwasowość hydrolityczna 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 hydrolityczną 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 hydrolitycznej 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. 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 mikro pierwiastków, prowadzonych przez Handzel i in. [2017] zawartość wapnia w badanych glebach terenów około przemysłowych, jest najbardziej zróżnicowana i mieści się w przedziale od 1,26 do 3,91%. Natomiast zawartość potasu we wszystkich próbkach wynosi około 4%. Mangan, miedź oraz cynk występują w próbkach w śladowych ilościach. Oznaczona w badaniach próbek gleb Łęgnowa Wieś, ilość żelaza całkowitego w próbkach gleby to od 272,03 do 354,04 mg/100 g gleby, Zawartość wapnia mieści się w przedziale 18,29 – 90,18 mg/100 g gleby. Magnez w analizach występuje w ilości od 207,69 do 562,27 mg/100 g gleby. 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 w 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. Khashman i Shawabkeh [2006] w badaniach prowadzonych na glebach w okolicy fabryki cementu oznaczyli podwyższone stężenie ołowiu i cynku. Loska i in. [2004] prowadziła 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 Róžański [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 28). W porównaniu do badań przeprowadzonych przez Świercz i Zajecą [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 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.

Oznaczenie zawartości dostępnych form metali ciężkich w glebie ma wpływ na 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 mocna 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 [2002] 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 prowadzone 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] na glebach obok zakładu przemysłu cementowego charakteryzują się zmiennością i jest zależne 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 w zawartości bioprzywajalnych metali ciężkich, w porównaniu do wartości podanych przez Kabatę-Pendias [1995] są niższe.

Wskaźnik zanieczyszczenia (CF) oznaczony w próbkach pobranych z gleb przemysłowych Górnego Śląska sklasyfikowana 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 wskaźników 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 Piaseczna [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 określiła, 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 w rtęci, a najniższa w przypadku 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 magazynami 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 Forsarda [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 koniczynie 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 $0,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Zawartość metali w materiale roślinnym miała następującą kolejność: $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Hg}$ (tabela 32).

Podsumowując, otrzymane wyniki zawartości metali ciężkich w badanych próbkach glebowych oraz materiale roślinnym, badany obszar, należy uznać 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. Rozporządzenie 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 europejskich wartości [De Vivo i in. 1997; Salminen i Tarvainen 1997; Sierra i in. 2007]

6. WNIOSKI

1. Badane próbki glebowe charakteryzowały się uziarnieniem gliny piaszczystej, pyłu zwykłego oraz pyłu gliniastego zgodnie z wytycznymi PTG (2019).
2. Wartość pH_{H_2O} ($H_2O_{dest.}$) oznaczona w badanych próbkach glebowych wahała się od 7,35 do 7,70. Wartość pH_{KCl} (1M KCl) przyjmowała wartości w jednostkach pH od 3,93 do 7,41. Procentowa zawartość węglanu wapnia mieściła się w przedziale 0,18% do 0,66%. Procentowa zawartość węgla organicznego w badanych próbkach glebowych mieściła się w przedziale od 0,97% do 2,96%.
3. Wyniki z przeprowadzonych analiz wykazały, że badane gleby nie są zanieczyszczone metalami ciężkimi a, wyniki analiz materiału roślinnego wskazują że badane próbki charakteryzowały się niską zawartością pierwiastków śladowych.
4. Obliczony współczynnik zanieczyszczenia (CF) wskazuje na niski współczynnik zanieczyszczenia badanych próbek ołowiem oraz rtęcią. Umiarkowany stopień zanieczyszczenia według tego wskaźnika został oznaczony dla żelaza, miedzi niklu oraz manganu. Bardzo wysoki współczynnik zanieczyszczenia został wskazany dla cynku.
5. Uzyskane wyniki indeksu geoakumulacji (Igeo) w badanych próbkach glebowych klasyfikują je jako niezanieczyszczone ołowiem i rtęcią, umiarkowanie zanieczyszczone miedzią oraz niklem, umiarkowanie do znacznie zanieczyszczone cynkiem oraz silnie zanieczyszczone żelazem oraz manganem.
6. 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.

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

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 Z.Ch. ZACHEM S.A. w Bydgoszczy. Bydgoszcz (nie publikowane, archiwum RDOŚ Bydgoszcz)
- [3] Bacciarelli K., 1996. Przemiana wilka w czerwonego kapturka. *Kalendarz Bydgoski*.
- [4] Baran S., Turski R., 1996. Degradacja, ochrona i rekultywacja gleb. Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie.
- [5] Barbara Kończak- Konarkowska, Maria Kuziak Stan zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi Biblioteka Monitoringu Środowiska Gorzów Wielkopolski 2000 ISBN 83-7217-097-5
- [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] Bielawa W., Jasiński M., 2015. ZACHEM otwiera bramy. Poznaj tajemnice legendarnego zakładu *Gazeta Bydgoska*.
- [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 egetation of seminatural ecosystems at Rothamsted Experimental Station. *Plant and Soil UK*.
- [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*.
- [12] 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. T. 3 cz. 1, 1945-1956 Bydgoskie Towarzystwo Naukowe.
- [13] Charzyński P., Bednarek R., Błaszczewicz J., 2011. Morfologia i właściwości gleb przykrytych ekranosoli Torunia i Klużu-Napoki. Roczniki Gleboznawcze Tom LXII NR.2 Warszawa.
- [14] Czarnowska K., 1980. Akumulacja Metali Ciężkich w glebach, roślinach i niektórych zwierzętach na terenie Warszawy. Roczniki Gleboznawcze T. XXXI, NR 1 Warszawa.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Dąbkowska-Naskręt H., 1990. Skład i właściwości fizykochemiczne wybranych gleb aluwialnych Doliny Dolnej Wisły z uwzględnieniem ich cech diagnostycznych. Rozprawy ATR Bydgoszcz.
- [19] 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.
- [20] Długosz J., 1995. Bydgoskie wyroby znane i cenione za granicą. Kalendarz Bydgoski.
- [21] 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.
- [22] Dong Y., Cail M., Zhou J., 2014. Effects of moisture and carbonate additions on CO₂ emission from calcareous soil during closed-jar incubation. *Journal of Arid Land* 6(1), 37-43. doi:10.1007/s40333-013-0195-6.

- [23] 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, s. 32)
- [24] Filipek T., Chwil S., Domsńdks J., Kaczor S., Kozłowska-Stawska J., 2006. Chemia rolna: podstawy teoretyczne i analityczne. Wydawnictwo Akademii Rolniczej Lublin.
- [25] Frossard R., 1993. Contaminant uptake by plants. In: Soil Monitoring Birkhliuser Verlag, Basel Switzerland.
- [26] Fruzińska R., 2010. Właściwości fizyczno-chemiczne gleb terenu przemysłu metalowego. Zeszyty naukowe . Inżyniera Środowiska/ Uniwersytet Zielonogórski, Tom nr 138 Zielona Góra.
- [27] Gębski M., 1998. Czynniki glebowe oraz nawozowe wpływające na przyswajanie metali ciężkich w roślinach. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 5
- [28] Gębski M., 1998. Czynniki glebowe oraz nawozowe wpływające na przyswajanie metali ciężkich przez rośliny. Post. Nauk Roln. Poznań.
- [29] Gorlach E., 1994. Phytoavailability of heavy metals as affected by liming and plant species. Pol. J. Soli Science XXVII/1.
- [30] Gresza J., Gruszka A., Kowalkowska M., 2022. Wpływ emisji na ekosystem „Śląsk”. Wydawnictwo Naukowe Katowice.
- [31] Gruba P., 2012. Zależności pomiędzy wybranymi właściwościami jonowymiennymi gleb leśnych oraz ich zmiany pod wpływem drzewostanów. Zeszyt nauk. UJ Kraków.
- [32] Gruca-Królikowska D., Waclawek W., 2006. Wpływ metali ciężkich na rośliny. chemia • dydaktyka • ekologia • metrologia Warszawa.
- [33] Hakanson L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A Sedimentological Approaching. Water Research 14, doi:10.1016/0043-1354(80)90143-8.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] <http://kendrolab.internetdsl.pl/pliki/Oznaczenie%wegla%organicznego%20w%20probach%20stalych%20i%cieklych.pdf> dostęp 13.04.2022
- [37] <http://laboratorium629.w.interiowo.pl> dostęp 13.04.2022

- [38] <https://imgw.pl/wydarzenia/imgw-pib-charakterystyka-wybranych-elementow-klimatu-w-polsce-w-styczniu-2022-roku>
- [39] <https://www.google.pl/maps/@53.1078035,18.1260661,16z>
- [40] ISO 10693, 1995. Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method.
- [41] ISO 10694, 1995. Soil quality – Determination of organic and total carbon after dry combustion.
- [42] ISO 11265, 1994. Soil quality - Determination of the specific electrical conductivity.
- [43] ISO 13320, 2009. Particle size analysis – Laser diffraction methods.
- [44] ISO 14254, 2001. Soil quality - Determination of exchangeable acidity in barium chloride extracts.
- [45] IUNG – Instytut Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach, 1995. Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA. Biblioteka Monitoringu Środowiska Warszawa.
- [46] Jasiński M., 2012. Wielka eksplozja trotylu wstrząsnęła całym miastem” http://bydgoszcz.gazeta.pl/kapusciska/56,112595,12881250,Wielka_eksplozja_trotylu_wstrzasnela_calym_miastem.html [dostęp 20.03.2022]
- [47] Jaskot R., 2018. Politycy o Zachemie: "Bydgoski Czarnobyl". Chcą działać wspólnie Gazeta Bydgoska.
- [48] Jaworska H., Długosz J., 1996. Kationowa pojemność wymienna i skład kationów wymiennych gleb pływowych wytworzonych z utworów fluwioglacjalnych okolic Mochełka, Roczniki Gleboznawcze Bydgoszcz.
- [49] Jaworska H., Kobierski M., Dąbkowska-Naskręt H., 2008. Kationowa pojemność wymienna i zawartość kationów wymiennych w glebach pływowych o zróżnicowanym uziarnieniu. Roczniki Gleboznawcze 59(1).
- [50] Kabała C., Bogacz A., Gałka B., Jezierski P., Łabaz B., Waroszewski J., 2013. Kationowa pojemność wymienna gleb na różnym podłożu geologicznym w górach Stołowych. Prace Geograficzne, zeszyt 135 Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej Kraków
- [51] Kabała C., Karczewska A., 2017. Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin. Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu.
- [52] Kabata-Pendias A., 2011. Trace elements in soils and plants. Fourth Edition. CRC Press Taylor & Francis Group.
- [53] Kabata-Pendias A., Pendias H., 1995. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Nauk PWN Warszawa.

- [54] Kabata-Pendias A. i in. 1993. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. IUNG Puławy.
- [55] Kamosiński S., 2015. Miasta przemysłowe dolnej Wisły [w:] Historia polskich okręgów i rejonów przemysłowych. Tom I. Polskie Towarzystwo Historii Gospodarczej Warszawa.
- [56] Kamosiński S., 2007. Mikroekonomiczny obraz przemysłu Polski Ludowej w latach 1950–1980 na przykładzie regionu kujawsko-pomorskiego, Poznań. Wydawnictwo Poznańskie.
- [57] Karczewska A., 2008. Ochrona gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych. Podręcznik. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego Wrocław.
- [58] Karczewska A., Kabała C., 2010. Gleby zanieczyszczone metalami ciężkimi i arsenem na dolnym śląsku – potrzeby i metody rekultywacji. Zeszyty naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu.
- [59] Karczewska A., Spiak Z., Kabała C., Gałka B., Szopka K., Jezierski P., Kocan K., 2008. Ocena możliwości zastosowania wspomaganiej fitoestryfikacji do rekultywacji gleb zanieczyszczonych emisjami hutnictwa miedzi. Wydawnictwo Zante Wrocław.
- [60] Karlen, D. L., Ditzler, C. A., & Andrews, S. S., 2003. Soil quality: why and how?. Geoderma.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] Kłós A., Rajfur M., Waclawek M., Waclawek W., 2008. Accumulation of micro- and macroelements in mosses and lichens. Ecological Chemistry and Engineering S Ople.
- [64] 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.
- [65] Kondracki J., 2009, Geografia regionalna Polski, Wydawnictwo Naukowe PWN S.A. Warszawa.

- [66] Korzeniowska J., Stanisławska-Głubiak E., 2002. Współczesne kryteria oceny zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi. *Postępy Nauk Rolniczych* nr 5/2002.
- [67] 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*.
- [68] Kowalkowski A., Swaldek M., 1994. Analiza podstawowych chemicznych właściwości gleb z elementami analityki. WSP, Kielce.
- [69] 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
- [70] Kozłowski R., Adwent E., 2011. Przestrzenna zmienność wybranych właściwości fizyczno-chemicznych gleb w centralnej części Gór Świętokrzyskich. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego* Vol. 12 Kielce.
- [71] 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”. *Zeszyty Naukowe* Nr 161nr 41 Inżynieria Środowiska Uniwersytet Zielonogórski.
- [72] Kulesza M., 2018. Byliśmy na składowisku odpadów po fenolu w Zachemie Express Bydgoski.
- [73] Kulesza M., 2018. Przy Lisiej w byłym Zachemie było składowisko, jest magazyn Express Bydgoski.
- [74] Laskowski S., Toloczko W., 2001. Alterations of some chemiacla and physico-chemical properies od selected soils in field ecosystems. *Acta Agrophysica* 50.
- [75] Laskowski S., Tołoczko W., 1995. Ocena stanu środowiska glebowego w otoczeniu aglomeracji miejsko-przemysłowej. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* Łódź.
- [76] Laudański M. K., 2010. Budowa i funkcjonowanie bydgoskich osiedli mieszkaniowych Kapuściska i Łęgnowo w latach 1945–1956 *Kronika Bydgoska* XXXIV.
- [77] Loska K., Wiechuła D., Korus I., 2004. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environmental International* 30(2)
- [78] Maciaszek W., Gruba P., Lasota J., Wanic T., Zwydak M., 2009. Właściwości fizyko-chemiczne gleb drzewostanów naturalnych i monokultur świerkowych, Sylwan Kraków.

- [79] Malczyk P., Dąbkowska – Naskręt K., 2001. Badania metodyczne oznaczania całkowitej zawartości rtęci w glebach i materiale roślinnym. *Acta Agrophysica* 56.
- [80] Mazur T., Mazur K., 1983. Zawartość Cu i Co w glebie łąkowej po 3 i 4 latach od ich zastosowania. *Zeszyt Problemowy PNR*.
- [81] Mąka W., 2014. Spadek po Zachemie. *Express Bydgoski*
- [82] Michalski A., 2013. The problem of protection of organic carbon stocks in plough soils of the lower Vistula floodplain, *Episteme. Czasopismo Naukowo Kulturalne Warszawa*.
- [83] Mocek A., 2015. *Gleboznawstwo. Wyd. I. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa*.
- [84] Mocek, A., 2015. *Gleboznawstwo. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa*.
- [85] Muller G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal* 2.
- [86] Murawska B., Spychaj-Fabisiak E., Janowiak J., 1997. Zawartość niklu i kadmu w różnych typach gleb użytkowanych rolniczo. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych Bydgoszcz*.
- [87] 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*.
- [88] Nowak W., Wojtasik A., 1997. Zawartość kadmu i niklu w marchwi uprawianej na dwóch typach gleb przy zastosowaniu różnych nawozów wieloskładnikowych. *Zesz. Prob. Post. Nauk Roln Gdynia*.
- [89] Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z., 1991. *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Instytut Ochrony Środowiska Warszawa*.
- [90] 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.
- [91] Piaseczna A., 2018. Wpływ historycznej eksploatacji rud cynkowo-ołowiowych oraz hutnictwa żelaza i cynku na zanieczyszczenie gleb w centralnej części Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. *Państwowy Instytut Geologiczny - Państwowy Instytut Badawczy Warszawa*.
- [92] Piekarczyk M., 2013. Zawartość przyswajalnych form niektórych makro- i mikroelementów glebie lekkiej nawożonej popiołem ze słomy pszennej ozimej. *Fragmenta Agronomica* 30(1).

- [93] Piekarczyk M., Kotwica K., Jaskulski D., 2011. Wpływ stosowania popiołu ze słomy jęczmienia jarego na chemiczne właściwości gleby lekkiej. *Fragmenta Agronomica* 28(3).
- [94] Piekut A., Krzysztofik L., Gut K., 2018. Narażenie mieszkańców Zabrze na metale ciężkie emitowane z hałd przemysłowych. *Inżynieria Ekologiczna Warszawa*.
- [95] Pietrucin D., 2013. Monitoring of the aquatic environment of an industrial area with multiple sources of pollution. *Bulletin of Geography – Physical Geography Series Toruń*.
- [96] 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 Cemnetowania Chelm S.A. in Chelm, Poland. *Polish Journal of Soils Science* 49(1).
- [97] 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).
- [98] Rogala D., Hajok I., Marchwińska-Wyrwał E., 2015. Narażenie mieszkańców Siemianowic Śląskich na pył zawieszony PM10 i metale ciężkie. *Gazeta regionalna*.
- [99] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 roku w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni Ziemi, Dz. U. 2016, poz. 1395.
- [100] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 9 listopada 2010 r. w sprawie przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko (Dz. U. 2016 poz. 71)
- [101] Różański S., 2009. The content of mercury in arable soils considering, pedogenic, lithogenic and anthropogenic factors. *Fresenius Environmental Bulletin* 18(7).
- [102] 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. *Environ Sci Pollut Res* (2017) 24:12778–12786 DOI10.1007/s11356-017-8910-z.
- [103] Salminen R., Tarvainen T., 1997. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *J Geochem Expl* 60 (1).
- [104] Sierra M., Martinez F.J., Aguilar J., 2007. Baselines for trace elements and evaluation of environmental risk in soils of Almeria. *Geoderma* 139.
- [105] Skiba S., Drewnik M., 1996. Odporność gleb pyłowych Pogórza Wielickiego na degradację chemiczną. *Zesz. nauk. UJ, Prace Geograficzne Kraków*

- [106] 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.
- [107] 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.* |
- [108] Spychaj-Fabisiak E., Murawska B., Janowiak J. 2001. Wpływ czynników antropogenicznych na wymywanie związków azotu mineralnego z gleb. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych Bydgoszcz.
- [109] 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 Politechnika Śląska.
- [110] Stevenson F.J., 1965. Origin and distribution of nitrogen in soil. *Soil nitrogen* 1-42.
- [111] 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.
- [112] 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.*
- [113] Tomassi-Morawiec H., Pasieczna A., Markowski M., 2016. Metale w glebach dzielnicy Włochy m.st. Warszawy. *Przegląd Geologiczny* vol. 64, nr 3 Warszawa.
- [114] Troć M., Dostatni A., 2009. Zawartość metali ciężkich w glebach leśnych obszaru międzyrzecza Warty i Noteci. *Ekologia i Technika* 17(3).
- [115] Ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody (Dz. U. 2004 Nr 92 poz. 880)
- [116] Wei B., Yang L., 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal.*
- [117] Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska W Bydgoszczy. 2006. Raport o stanie Środowiska Województwa Kujawsko-Pomorskiego w 2005 roku. Biblioteka Monitoringu Środowiska Bydgoszcz.
- [118] Woś B., Pietrzykowski M., Krzaklewski W., 2014. Właściwości próchnic gleb tworzących się w warunkach zalesionego zwałowiska po odkrywkowej kopalni siarki. *Sylwan* Kraków.

- [119] Wyszowska J., Kucharski J. 2003. Właściwości biochemiczne i fizykochemiczne gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych Olsztyn.
- [120] Zachem, 1991 –Protokół z inwentaryzacji odpadów nagromadzonych w składowiskach Z.Ch. „Organika –Zachem”. Bydgoszcz
- [121] Zhang J., Liu C. L., 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China – weathering features anthropogenic impact and chemical fluxes. Estuarine, Coastal and Shelf Science 54(6).

STRESZCZENIE

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE GLEB PODDANYCH ODDZIAŁYWANIU ZANIECZYSZCZEŃ POPAPRZEMYSŁOWYCH 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 fizyczne i chemiczne 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

PHYSICAL AND CHEMICAL 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 (I_{geo}) 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.