

Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach poddawanych wieloletniej działalności produkcyjnej



Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

ANNA KIEPAS-KOKOT

**ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH
W GLEBACH PODDAWANYCH WIELOLETNIEJ
DZIAŁALNOŚCI PRODUKCYJNEJ**

Szczecin 2014

Recenzenci
BARBARA GWOREK
ANNA KARCZEWSKA

WYDANO ZA ZGODĄ
REKTORA ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIWERSYTETU TECHNOLOGICZNEGO W SZCZECINIE

ISBN 978-83-7663-170-7

Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
70-311 Szczecin, al. Piastów 50, tel. 91 449-47-60, e-mail: wydawnictwo@zut.edu.pl
Druk PPH Zapol, Dmochowski, Sobczyk Sp.j., 71-062 Szczecin, al. Piastów 42, tel. 91 434-10-21
e-mail: zarzad@zapol.com.pl

Spis treści

1. Wstęp	5
2. Przegląd literatury	7
2.1. Specyfika gleb na terenach zurbanizowanych	7
2.2. Zróżnicowanie zawartości i rozmieszczenie metali w glebach antropogenicznych	9
3. Metody badań	13
3.1. Wytypowanie miejsc pobierania próbek glebowych	13
3.2. Historia zakładów objętych badaniami	19
3.3. Pobieranie próbek glebowych	23
3.4. Analizy laboratoryjne	24
3.5. Analiza statystyczna	25
4. Wyniki badań	27
4.1. Podstawowe właściwości gleb na terenie badanych zakładów	27
4.1.1. Zakłady przemysłu spożywczego	27
4.1.2. Zakład przemysłu chemicznego	31
4.1.3. Zakłady przemysłu stoczniowego	32
4.1.4. Zakłady przemysłu metalowego	34
4.2. Zróżnicowanie zawartości metali w glebach na terenie badanych zakładów	38
4.2.1. Zakłady przemysłu spożywczego	38
4.2.2. Zakład przemysłu chemicznego	45
4.2.3. Zakłady przemysłu stoczniowego	47
4.2.4. Zakłady przemysłu metalowego	51
4.3. Profilowe rozmieszczenie metali w glebach na terenie badanych zakładów	56
4.4. Podobieństwa i różnice w zawartości metali w glebach na terenie badanych zakładów	61
4.4.1. Porównanie średniej zawartości metali	61
4.4.2. Określenie podobieństwa zawartości metali ciężkich na podstawie analizy skupień	64
4.4.3. Klasyfikacja zakładów i zawartości metali w glebach na ich terenie na podstawie analizy składowych głównych (PCA)	67
5. Dyskusja wyników	71
5.1. Problemy klasyfikacji badanych gleb	71
5.2. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych badanych gleb antropogenicznych	72
5.3. Ocena zróżnicowania zawartości metali w badanych glebach	74
5.4. Analiza profilowego rozmieszczenia metali w badanych glebach	78
5.5. Wpływ przykrycia powierzchni na zawartość i rozmieszczenie metali w glebach	80
5.6. Wytypowanie charakterystycznych dla specyficznej produkcji zakładów metali ciężkich występujących w badanych glebach	83
5.7. Klasyfikacja badanych zakładów pod względem zawartości metali w glebach	84
6. Podsumowanie	87
7. Wnioski	89
Literatura	91
Summary	101
Zusammenfassung	103

1. Wstęp

Występowanie metali ciężkich w glebach ma związek z ich użytkowaniem. W Polsce w glebach użytkowanych rolniczo ich dopuszczalna zawartość jest przekraczana sporadycznie i dotyczy pojedynczych lokalizacji, powiązanych z obszarami przemysłowymi. Częściej wysoką zawartość metali ciężkich w glebach stwierdza się na obszarach zurbanizowanych, pozostających pod silnym wpływem działalności przemysłowej oraz transportu.

Chociaż wpływ zakładów przemysłowych na otoczenie rolnicze, leśne, w mniejszym stopniu także na tereny zurbanizowane, jest dobrze rozpoznany, to niewiele wiadomo o stanie zanieczyszczenia gleb w obrębie tych zakładów. Prowadzenie tam badań i publikację ich wyników utrudniają konsekwencje prawne dla posiadaczy takich nieruchomości, wynikające z ujawnienia informacji o zanieczyszczeniu. Nieliczne prace dotyczą terenów poprzemysłowych, na których badania realizowane są na etapie zmiany ich funkcji na ogólnomiejskie. Przy rosnącym zainteresowaniu tym kierunkiem zmian, zwłaszcza dotyczącym terenów zakładów położonych w centralnej części miast brakuje publikacji na temat specyfiki zanieczyszczenia metalami ciężkimi gleb poddawanych wieloletniej działalności zakładów produkcyjnych różnych branż. Problem można więc uznać za niewystarczająco rozpoznany, co może stanowić istotną barierę techniczną, organizacyjną i finansową w procesie zagospodarowywania obszarów poprzemysłowych w miastach. Niepełna wiedza o specyfice zanieczyszczenia gleb poddawanych wieloletniej działalności przemysłowej, szczególnie na temat rodzaju i zawartości metali oraz ich rozmieszczenia w glebach, utrudnia planowanie skali i zakresu koniecznych badań. Wpływa także na ocenę ich oddziaływania na inne komponenty środowiska, np. na wody powierzchniowe i podziemne, która może być niepełna.

Niniejsza praca obejmuje charakterystykę zawartości wybranych metali ciężkich w glebach na terenach zakładów przemysłowych z branży spożywczej, stoczniowej, produkcji wyrobów metalowych i nawozów mineralnych, zlokalizowanych w Szczecinie, Gryficach i Reczu.

Celem pracy jest odpowiedź na pytanie, czy rodzaj, ilość i profilowe rozmieszczenie metali ciężkich w glebach na terenach zakładów są specyficzne dla prowadzonej przez wiele lat produkcji przemysłowej. Cele szczegółowe to:

- ocena zróżnicowania zawartości metali w glebach z terenów wybranych zakładów w powiązaniu z niektórymi obiektami technologicznymi i przy uwzględnieniu zakrycia powierzchni gleb;
- analiza profilowego rozmieszczenia metali w glebach z terenów wybranych zakładów, z uwzględnieniem składu granulometrycznego tych gleb i zakrycia powierzchni gleb;
- wytypowanie metali charakterystycznych dla specyfiki produkcji zakładów objętych badaniami;
- klasyfikacja badanych zakładów pod względem zawartości metali ciężkich w glebach.

Ustalenie wymienionej wyżej specyfiki, rodzaju, zawartości i profilowego rozmieszczenia metali ciężkich w glebach terenów zakładów przemysłowych może się przyczynić do udoskonalenia metod oceny stanu zanieczyszczenia gleb na takich terenach poprzez znalezienie optymalnego sposobu pobierania próbek glebowych i wybór metali charakterystycznych.

2. Przegląd literatury

2.1. Specyfika gleb na terenach zurbanizowanych

Gleby na terenach zurbanizowanych mają duże znaczenie dla ludzi (Rossiter, 2007), ich standardu i komfortu życia w mieście (Kamiński i Landsberger, 2000; Balakrishna i Pervez, 2011). Wiedza o ich specyfice może się przyczynić do ochrony gleb na terenach jeszcze niezurbanizowanych (Lorenz i Kandeler, 2005) i sprzyjać lepszemu zarządzaniu obszarami już zurbanizowanymi (Effland i Pouyat, 1997), głównie poprzez wspieranie procesu planowania przestrzennego (Mezzano i Huelmo, 2011).

Gleby z takich terenów trudno opisać za pomocą typowych systemów klasyfikacji (Chirenje i in., 2003). Termin „gleby miejskie”, choć nieprecyzyjny, jest używany powszechnie na określenie gleb z obszarów zajętych przez ulice, budynki, parki, ogrody, tereny rekreacyjne, tereny sportowe i przemysłowe (Grozav i Rogobete, 2012). W obowiązującej systematyce gleb Polski klasyfikuje się je w rzędzie 11: gleby antropogeniczne, do których zalicza się typy gleb kulturoziemnych, industrioziemnych, urbiziemnych oraz gleby słone i zasolone. Gleby te zostały wytworzone na skutek intensywnej gospodarczej działalności człowieka (Systematyka gleb Polski, 2011). W światowej klasyfikacji gleb w 2006 roku wprowadzono grupę technosoli, których właściwości i funkcje są zdeterminowane techniczną działalnością człowieka (Rossiter, 2007). Stanowią odpowiednik gleb antropogenicznych w systematyce gleb Polski. Ich właściwości zależą zarówno od rodzaju i natężenia działalności człowieka, jak i od następstwa użytkowania w czasie (Chirenje i in., 2003; El Khalil i in., 2008).

Przynależność do gleb antropogenicznych potwierdza obecność artefaktów (cegieł, ceramiki, szkła, odpadów przemysłowych), a także popiołu, żużlu czy węgla. Charakterystyczny jest też duży udział powierzchni nieprzepuszczalnych, w tym geomembran lub technicznych utwardzeń (Lorenz i Kandeler, 2005), sięgający nawet 80% powierzchni gleby (Simon i in., 2012). W związku z tym są to gleby zróżnicowane także pod względem siedliskowym (Breś, 2008; Wysocki, 2008). Ich specyficzną cechą jest też duża pozioma i pionowa niejednorodność (Grozav i Rogobete, 2012), przy czym właściwości chemiczne są bardziej zmienne od fizycznych (Pouyat i in., 2007). Za typowy dla takich gleb można uznać heterogeniczny pionowy rozkład zawartości materii organicznej (Diatta i in., 2011). Zmiany w glebach antropogenicznych obejmują często gęstość objętościową, biomasę i aktywność mikroorganizmów oraz skład chemiczny (Scharenbroch i in., 2005). Odczyn takich gleb ulega alkalizacji, a enzymy glebowe – inaktywacji (Bielińska, 2006; Bielińska i Mocek, 2010).

Przekształcenia gleb antropogenicznych mają wpływ na zagrożenia związane z obecnością podwyższonych zawartości metali. Ich migracja jest silnie ujemnie skorelowana z pH gleby (Suen-Zone i in., 1998) i z zawartością materii organicznej (Myung Chae Jung, 2008). Obecność artefaktów może, w zależności od ich rodzaju i wielkości, ułatwiać lub ograniczać migrację metali w glebach (El Khalil i in. 2008). Uszczelnienia powierzchni gleby, choć zwiększają i przyspieszają spływ powierzchniowy, to jednocześnie izolują glebę przed kontaktem z zanieczyszczeniami (Burghardt i Khanna, 2010) i zatrzymują metale docierające

z wodami opadowymi (Dierkes i in., 1999; Dierkes i in., 2002; Dierkes i in., 2005). Ich skuteczność zależy od ilości elementów azurowych w utwardzeniu (Fach i in., 2002), rodzaju użytego materiału (Fach i Geiger, 2005), czasu eksploatacji (Dierkes i in., 2002; Nehls i in., 2007), a także od rodzaju i ładunku metali (Pagotto i in. 2000).

Przyczyną zmian w glebach antropogenicznych są głównie procesy budowy i modernizacji infrastruktury (Scharenbroch i in., 2005) – zarówno bieżące, jak i wynikające z usuwania zniszczeń wojennych (Alloway, 2004). W czasie takich prac gleby są mieszane na znacznej głębokości (Greinert, 2010), co powoduje m.in. rozcieńczenie metali ciężkich (Greinert, 2008), których podwyższona zawartość jest charakterystyczną właściwością technosoli (Rossiter, 2007). Ma ona często związek z wykorzystywaniem różnych odpadów do niwelacji i zagospodarowywania terenu (Kabała i Chodak, 2002; Suh i in., 2004; Kabała i in., 2009; Greinert, 2010). Źródłem metali w glebach antropogenicznych są także farby i tynki, szczególnie te, które były stosowane do 50. lat XX wieku (Quek i Forster, 1993; Schwarz i in., 2012). W mniejszym stopniu do zanieczyszczenia gleb przyczyniają się gospodarka komunalna, drobne rolnictwo i rekreacja (Kelly i Thornton, 1996). Ogniskami zanieczyszczeń na obszarach zurbanizowanych są najczęściej tereny przemysłowe i poprzemysłowe (Gallagher i in., 2008). Te drugie coraz częściej przekształcane są na tereny rekreacyjne, np. boiska czy place zabaw (Giusti, 2011). Źródła przemysłowe uznaje się za najistotniejszą przyczynę zanieczyszczenia gleb na terenach miejskich (Wu i in. 2012), głównie na skutek występujących tam awarii i niewłaściwego postępowania z odpadami (Srinivasa i in., 2010) oraz dużego natężenia emisji motoryzacyjnych (Kabała i Chodak, 2002; Kabała i in., 2009).

Na terenach zurbanizowanych gleby poddawane są silnej presji, w związku z czym zmieniają się ich właściwości (Pouyat i in., 2007) oraz funkcje (Yesilonis i in., 2008). Tempo tych przeobrażeń jest oceniane różnie. Niektórzy uważają, że procesy zmian zachodzą powoli i są uzależnione, w pewnym stopniu, od panującego mikroklimatu (Niedbała i Smolińska, 2011). Poziom przekształceń gleb zwiększa się w kierunku od peryferii do centrum (Grozav i Rogobete, 2012). Centra miast, zwłaszcza dużych i starych, uznaje się za najbardziej zmienione (Linde i in., 2001). Zmienność przestrzenna i zróżnicowanie profilowe są tym większe, im bliżej jest do historycznych, wielokrotnie przebudowywanych, części miast (Gan-Lin Zhang i in., 2005; Wardas i in., 2007; El Khalil i in., 2008; Chudecka, 2009; Wardas i Such, 2009), w których gleby rodzime zostały w dużej części usunięte i zastąpione przez materiały antropogeniczne (Grozav i Rogobete, 2012). W gęsto zabudowanej przestrzeni miejskiej gleby niezmienione to zaledwie „łatki”, przy czym o rozmieszczeniu gleb w różnym stopniu przekształconych decyduje najczęściej przypadek lub zdarzenie (Effland i Pouyat, 1997).

Na silne przekształcenia gleb, związane z budową i modernizacją infrastruktury na terenach zurbanizowanych, nakłada się emisja przemysłowa. Jej zasięg zasadniczo zależy od parametrów emitora (głównie od jego wysokości) oraz lokalnych warunków rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń (Gruszczyński, 2007; Kabir i in., 2012). W otoczeniu punktowych źródeł emisji zmiany zawartości metali w powierzchniowej warstwie gleb mają charakter liniowy (Karczewska, 1996; Strączyński i Andruszczak, 1996; Pomierny i Ciepał, 2004; Biernacka i Małuszyński, 2007; Balaceanu i in., 2011). W środowisku miejsko-przemysłowym trudno jest jednak ustalić granice oddziaływania poszczególnych emitatorów. Ładunki zanieczyszczeń

wzajemnie się na siebie nakładają, a ustalenie prostych zależności jest praktycznie niemożliwe (Niesiołbódzka i Krajewska, 2007). Na depozycję zanieczyszczeń z atmosfery nakłada się dodatkowo punktowe zanieczyszczenie gleby, np. poprzez stosowanie odpadów, co powoduje, że zakres zawartości metali w glebach jest często bardzo szeroki (Song i in., 2009) i charakteryzuje się dużą zmiennością (Xiaoyu i in. 2013).

2.2. Zróżnicowanie zawartości i rozmieszczenie metali w glebach antropogenicznych

Na terenach poddanych antropopresji istnieje duże zróżnicowanie metali ciężkich w glebach pod względem ich liczby, rodzaju, zawartości i rozmieszczenia (Kabata-Pendias i Pendias, 1999). Wskazuje to na duże zaburzenia gleb w wyniku pozarolniczej działalności człowieka (Madrid i in., 2006). Charakterystyczne dla takich terenów jest występowanie ognisk wysokich zawartości metali w glebach o typie „wyspiarskim” i losowym (Lăcătușu i in., 2011), zwłaszcza na obszarach przemysłowych oraz na terenach usługowych (Chabukdara i Nema, 2013).

Zmienność zawartości metali w glebach, wyrażoną współczynnikiem zmienności, uznaje się za umiarkowaną, jeśli jego wartość mieści się w przedziale 40–50% (Iorfa i in., 2011). W glebach na terenach miast zazwyczaj jest ona większa (Grzebisz i in., 2002). Duża zmienność zawartości metali w glebach jest typowa dla antropogenicznych źródeł zanieczyszczenia gleb, głównie przemysłowych (Guo i in., 2012), przy dużej gęstości rozmieszczenia zakładów i wysokiej zawartości metali (Zhao i in., 2010). Może być jednak tak, że przy niskiej średniej zawartości metali w glebach zmienność ta jest bardzo duża (Elias i Gbadegesin, 2011). Zazwyczaj jednak zróżnicowanie zawartości metali ciężkich w glebach rośnie wraz ze wzrostem ich zawartości (Wei i in., 2009).

W glebach uprawnych poddanych presji przemysłowej maksymalna zawartość metali różni się nieznacznie od zawartości minimalnej i stanowi np. jej dwukrotność (Smółka-Danielowska, 2006). Ale już na terenach sąsiadujących ze składowiskiem odpadów przemysłowych rozpiętość osiąga znacznie szersze granice, a różnice między zawartością minimalną a maksymalną sięgają nawet 40-krotności (Partha i in., 2011). Obszary miejsko-przemysłowe, o wielu nakładających się źródłach emisji, charakteryzuje węższy zakres zawartości metali w glebach niż przy pojedynczych źródłach emisji. Ładunki z poszczególnych źródeł wzajemnie się nakładają, co powoduje mniejsze zróżnicowanie zawartości metali w glebach (Sayyed i Sayadi, 2011). Przy podwyższonej zawartości metali w glebach zazwyczaj stwierdza się prawostronną asymetrię rozkładu. Największa liczba badanych próbek zawiera małe stężenia metali; stężeń dużych jest stosunkowo niewiele (Imperato i in., 2003; Zhao i in., 2010; Lăcătușu i in., 2011).

Wzbogacenie gleb na terenach miejsko-przemysłowych dotyczy zazwyczaj kilku metali ciężkich, a bardzo wysokie zawartości dotyczą zwykle tylko 1–2 metali charakterystycznych dla rodzaju prowadzonej działalności przemysłowej (Kabir i in., 2012). Często wśród metali typowych dla środowiska zurbanizowanego wymienia się: miedź, cynk, ołów, chrom,

nikiel, kadm, rtęć i arsen (Kelly i Thornton, 1996; Ottesen i Langedal, 2001; Madrid i in., 2006; Dasaram i in., 2011; de Moura i in., 2010; D'Emilio i in., 2012; Kabir i in., 2012), rzadziej – kobalt i bar (Martinez i in., 2007). Za powszechne na terenach zurbanizowanych uznaje się zanieczyszczenie gleb metalami typowymi dla miejskiego pyłu ulicznego, tj. chromem, niklem, miedzią, ołowiem, cynkiem i kadmem (Wei i Yang, 2010), przy czym stężenie metali w pyłe jest zazwyczaj wyższe od ich zawartości w glebach (Mashal i in., 2009).

Związki między poszczególnymi metalami występującymi w glebach antropogenicznych należy uznać za specyficzne dla gałęzi przemysłu (Mandal i Voutchkov, 2011). Do wskazania metali o wspólnych źródłach wykorzystuje się analizę korelacji (Zhang i in., 2009). Najsilniejsze korelacje stwierdza się w miejscach najbardziej zanieczyszczonych (van Straalen i in., 2001). Związek między zawartością cynku, miedzi i ołowiu w glebach uznaje się za stabilny zarówno w glebach na terenach przemysłowych (Kosheleva i in., 2011), jak i w glebach o innym typie użytkowania, np. miejskim (Dąbkowska-Naskręt i Różański, 2009), lub na terenie ogrodów działkowych (Kabała, 2009).

Wysokie zawartości metali w glebach stwierdza się zazwyczaj w sąsiedztwie zakładów przemysłowych, np. hut cynku i ołowiu (Šichorová i in. 2004) czy elektrowni węglowych (Balaceanu i in., 2011). Dobrze rozpoznane pod względem zanieczyszczenia gleb są tereny po eksploatacji surowców, np. węgla kamiennego, oraz obszary wydobywania, przeróbki i hutnictwa rud czy składowania odpadów (Pasiczna, 2008; Karczewska i Kabała, 2010). Stwierdzane zawartości metali mogą osiągać wartości niespotykane nigdzie indziej, sięgające od kilku do kilkunastu procent (Escarré i in., 2011), np. w pobliżu hut niklu (2,2% Ni) (Everhart i in., 2006) czy w sąsiedztwie hut cynku i ołowiu (3% Zn, 0,6% Pb, 200 mg Cd · kg⁻¹) (Gillet i Ponge, 2002). Na terenie kopalni i hut miedzi stwierdzono aż 27 000 mg Cu · kg⁻¹ gleby (Ettler i in., 2011). Częściej stwierdza się jednak w glebach występowanie podwyższonych, a tylko niekiedy wysokich zawartości metali ciężkich (Karczewska i Kabała, 2010), wskazujących na stosunkowo niewielką presję zakładów na jakość gleb (Kusza i Ciesielczuk, 2007; Niedbała i in., 2010), na poziomie nieznacznie wyższym od tła geochemicznego (Diatta i in., 2003), nieograniczającym ich dotychczasowego wykorzystywania (Griernert, 2010).

Utrudniony dostęp do wewnętrznych terenów zakładów przemysłowych sprawia, że są one najczęściej pomijane w badaniach terenów miejskich, przy czym wysnuwane wnioski odnoszą się do stanu gleb miejskich, bez uwzględnienia najbardziej zanieczyszczonych terenów zajętych przez przemysł. Wiedza na temat zanieczyszczenia tych terenów najczęściej pochodzi z wyników badań prowadzonych po likwidacji zakładów przemysłowych. Zawartość arsenu w takich glebach po zlikwidowaniu garbarni dochodzi do 0,3%, zawartość miedzi na terenie fabryki kabli – do 0,14%, a zawartość cynku na terenie zamkniętej huty szkła – do 0,17% (Lis i Pasiczna, 2006). W zamkniętych kopalniach złota i srebra stwierdzono ogromną koncentrację arsenu (ponad 0,4% As) (Sang-Woo i in., 2004). Badania prowadzone w warsztatach naprawy samochodów wykazują, że zawartość ołowiu w glebach 20-krotnie przewyższa jego zawartość na obszarach kontrolnych (Ipeaiyeda i Dawodu, 2008); wysoka jest też tam zawartość kadmu, miedzi i cynku (Odoh i in., 2011).

Nawet obecne parki miejskie i place zabaw mogą być obszarami ponadnormatywnych zawartości metali w glebach, co zdarza się szczególnie wtedy, gdy użytkowanie parkowe poprzedzało wiele innych funkcji miejskich, zwłaszcza jeśli była to funkcja przemysłowa (Zimová i in., 2001; Madrid i in., 2002; Madrid i in., 2006; Figueiredo i in., 2011). Najbardziej zanieczyszczone wśród parków są parki najstarsze i położone centralnie (Chen i in., 2005). Także gleby miejskich boisk sportowych, wykonanych na terenach zrehabilitowanych składowisk odpadów, wykazują bardzo silne zanieczyszczenie metalami ciężkimi (Dao i in., 2012), podobnie jak inne tereny wcześniejszego składowania odpadów (Odukoya i in., 2011), np. odpadów pchutniczych (Remon i in., 2005). Zróżnicowane zawartości metali ciężkich stwierdza się też w glebach ogrodów działkowych – od niskich (Piotrowska i Koper, 2007), przez podwyższone (Dąbkowska-Naskręt i Różański, 2007), do przekraczających nawet wartości dopuszczalne dla obszarów przemysłowych (Oleśków, 2007).

Wzrost nagromadzenia metali na terenach zurbanizowanych obserwuje się zazwyczaj w wierzchniej warstwie gleb (Biernacka i in., 2007), przy czym generalnie jest on niewielki (Czubaszek i Bartoszek, 2011), dlatego badania najczęściej obejmują płytkie warstwy gleby – do głębokości kilkudziesięciu centymetrów (Kabir i in., 2012). Wiedza o pionowym rozmieszczeniu metali na terenach zanieczyszczonych jest zatem ograniczona (Sterckeman i in., 2000). Wzbogacenie gleb w metale, zwłaszcza w strefie działalności przemysłowej, może sięgać bardzo głęboko (nawet do 9 m), a ich zawartość może być bardzo wysoka (Maskall i in., 1996; Borgna i in., 2009). Wskazuje to na potrzebę głębokiego pobierania próbek do badań (Linde i in., 2001), uwzględniającego nagłe, skokowe, zmiany materiału, różniące się często istotnie pod względem podstawowych właściwości i zawartości metali (Chirenje i in., 2002).

Badania gleb antropogenicznych wskazują, że często ilość metali w glebach zmniejsza się wraz z głębokością (Maskall i in., 1996; Shen i in., 2006; Luo i in., 2009; Manea i in., 2011; Bukar i in., 2012; Zhang i in., 2012; Beiseyeva i Abuduwali, 2013). Na tym samym terenie można jednak obserwować zarówno zmniejszające się, jak i zwiększające zawartości metali wraz z głębokością (Šichorová i in., 2004; Song i in., 2009). Zmiany zawartości metali może charakteryzować zarówno stopniowy spadek zawartości od powierzchni gleby (Ullrich i in., 1999), jak i wysoka stała koncentracja do około 20 cm głębokości, po której następuje dopiero wyraźny spadek (Kabir i in., 2012). Nawet między płytkimi warstwami mogą kształtować się zupełnie odmienne zawartości metali w profilu (Suciu i in., 2008; Hawkins i in., 1995). Zdarza się, że wzbogacone w metale warstwy gleb występują znacznie głębiej i są rozdzielone warstwami o wyraźnie niższej zawartości metali (Shakeri i in., 2009). Przy obiektach przemysłowych obserwuje się brak stałego wzorca profilowego rozmieszczenia metali (Njoku i Ngene, 2012).

3. Metody badań

3.1. Wytypowanie miejsc pobierania próbek glebowych

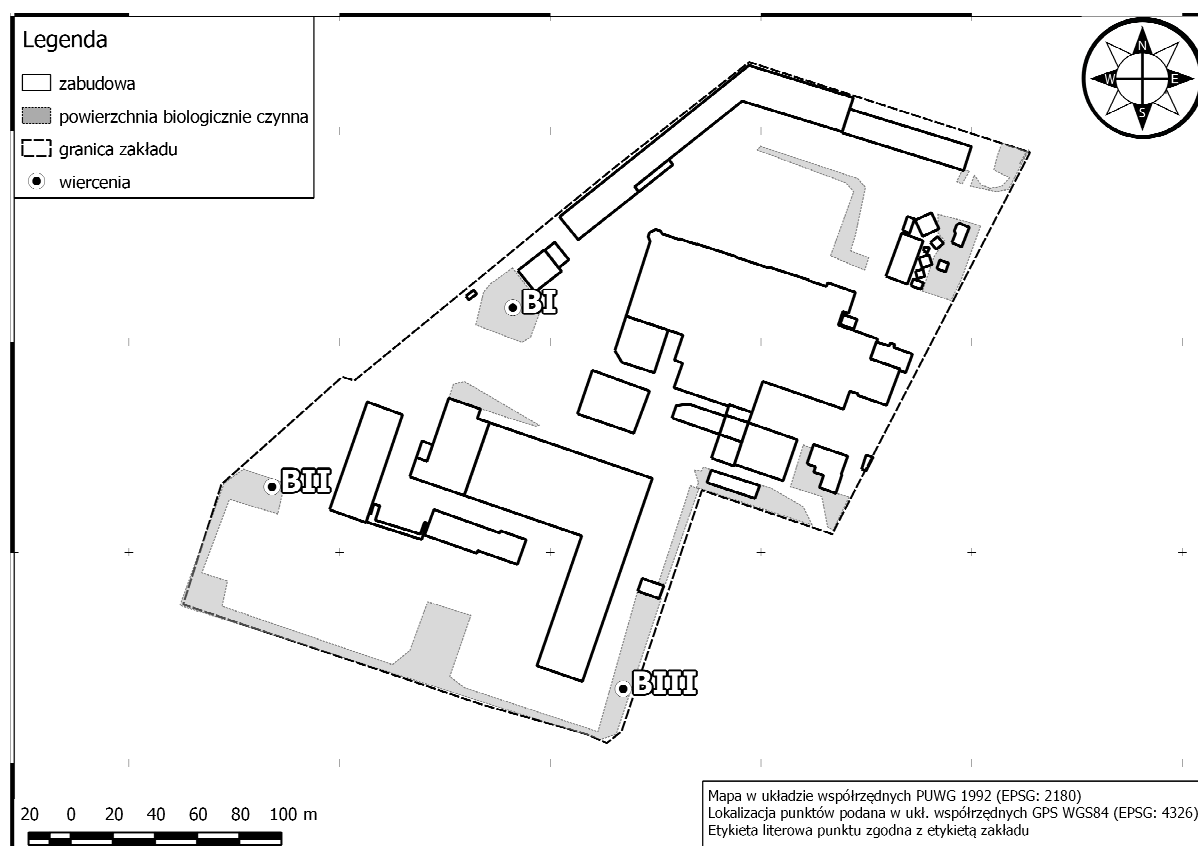
Przedmiotem badań były gleby z terenów wybranych zakładów przemysłowych, zlokalizowanych w granicach administracyjnych trzech miast województwa zachodniopomorskiego: Szczecina, Gryfic i Recza (tab. 1). Do badań wybrano łącznie osiem zakładów, w tym trzy zakłady branży spożywczej (browar, cukrownię i zakład drobiarski), jeden zakład produkujący nawozy mineralne, dwie stocznie i dwa zakłady branży metalowej (wytwarzające elementy metalowe i kable). W czasie badań wszystkie zakłady prowadziły produkcję; obecnie dwa z nich (Stocznia Szczecińska i Cukrownia Gryfice) nie funkcjonują.

Tabela 1. Podstawowe informacje o zakładach objętych badaniami

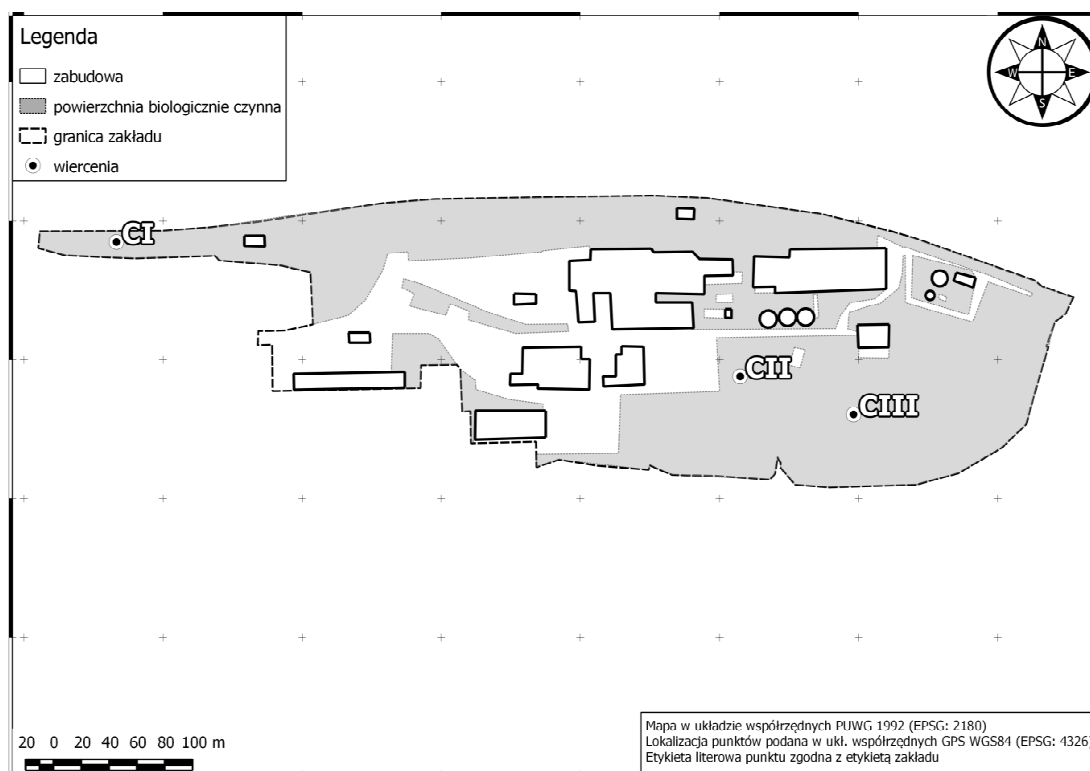
Nazwa zakładu	Oznaczenie stosowane w pracy	Powierzchnia [ha]	Profil produkcji
Zakłady branży spożywczej			
Browar Bosman Szczecin	B	6,5	produkcja piwa
Cukrownia Gryfice ^a	C	9,5	produkcja cukru
Drobimex Sp. z o.o. w Szczecinie	D	15,3	ubój kurcząt, rozbiór tuszek, konserwacja mięsa, produkcja wyrobów z kurcząt
Zakład produkcji nawozów mineralnych			
Fosfan S.A. w Szczecinie	F	7,5	produkcja wieloskładnikowych nawozów rolniczych i ogrodniczych, usługi przeładunkowe i magazynowe
Stocznie			
Szczecińska Stocznia Remontowa Gryfia S.A.	G	50,7	budowa jednostek pływających różnego typu, o różnym przeznaczeniu, wydłużanie i remont statków
Stocznia Szczecińska Nowa Sp. z o.o. ^a	N	42,5	produkcja statków o różnym przeznaczeniu
Zakłady branży metalowej			
Remor S.A. w Reczu	R	0,5	produkcja wyrobów metalowych (mosiężnych i stalowych) do wyposażenia statków, systemów montażowych paneli fotowoltaicznych i kolektorów słonecznych
Tele-Fonika Kable Oddział Szczecin	Z	45,3	produkcja przewodów nawojowych emaliowanych miedzianych i aluminiowych

^a Obecnie nie funkcjonuje.

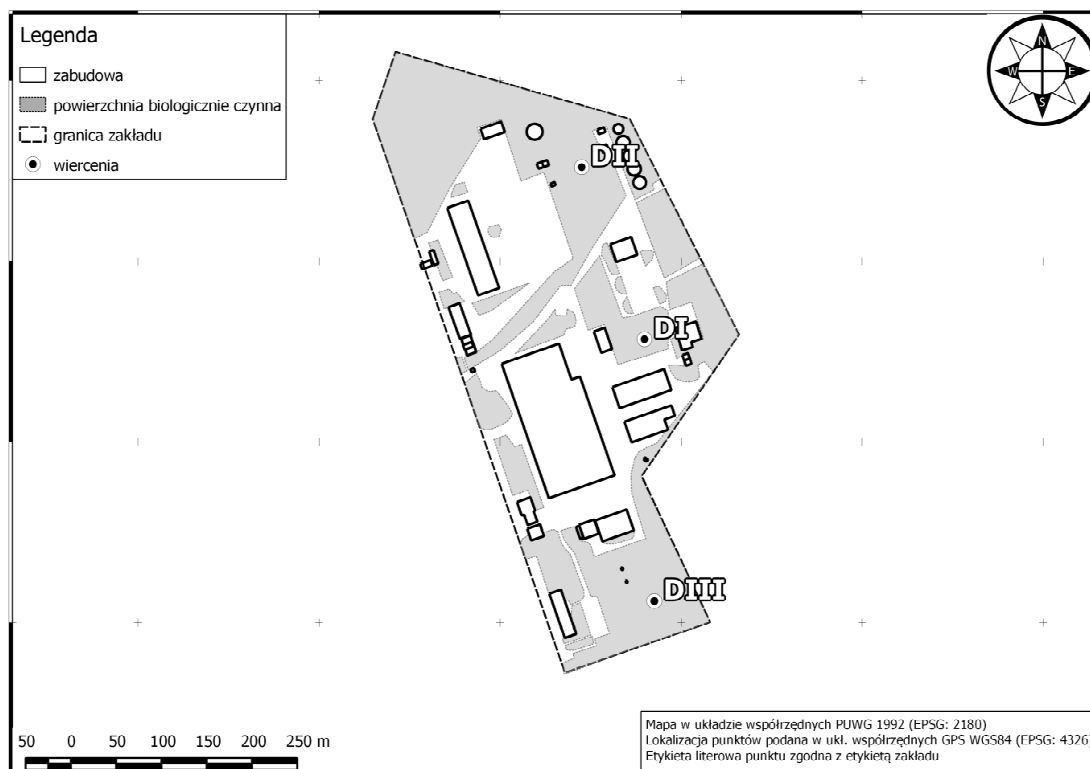
Na terenie każdego z zakładów wykonano odwierty glebowe. Wybór miejsc wykonania odwiertów był uzależniony od lokalnych uwarunkowań, tj. od rozmieszczenia obiektów budowlanych na terenie zakładów i możliwości technicznych wykonania odwiertów przy zachowaniu przepisów bezpieczeństwa. Duży wpływ na wybór miejsca wykonania odwiertów miały możliwości techniczne, tj. dostępność powierzchni biologicznie czynnej lub zgoda zarządzającego na usunięcie istniejącego pokrycia i wykonanie odwiertów pod uszczelnioną powierzchnią. Podczas prac terenowych napotymano na przeszkody w wykonywaniu odwiertów, takie jak lokalne instalacje podziemne lub obecność warstwy gruzu uniemożliwiającej przewiercenie się ręcznym świdrem. Przeszkody te ograniczyły głębokość niektórych odwiertów. Spośród 31 odwiertów większość (27) wykonano na powierzchni biologicznie czynnej, a 4 – pod powierzchnią uszczelnioną (posadzką betonową, płytami chodnikowymi). Lokalizację odwiertów wykonanych na terenie zakładów przedstawiono na rys. 1–7, a ich podstawową charakterystykę – w tab. 2. Wskazano najbliższy, względem wykonanego odwiertu, obiekt technologiczny lub jego część, a w przypadku braku takich obiektów podano inne informacje, umożliwiające powiązanie miejsca wykonania odwiertu z częścią zakładu.



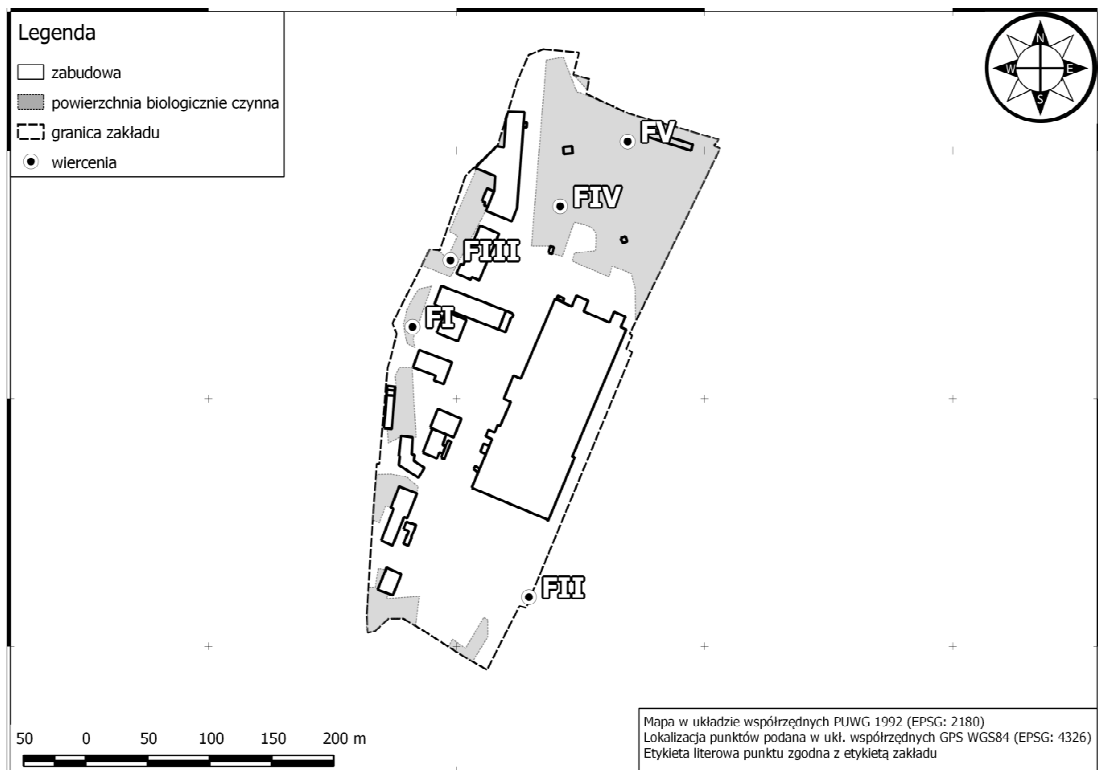
Rys. 1. Lokalizacja odwiertów wykonanych na terenie browaru B
Opracowanie własne.



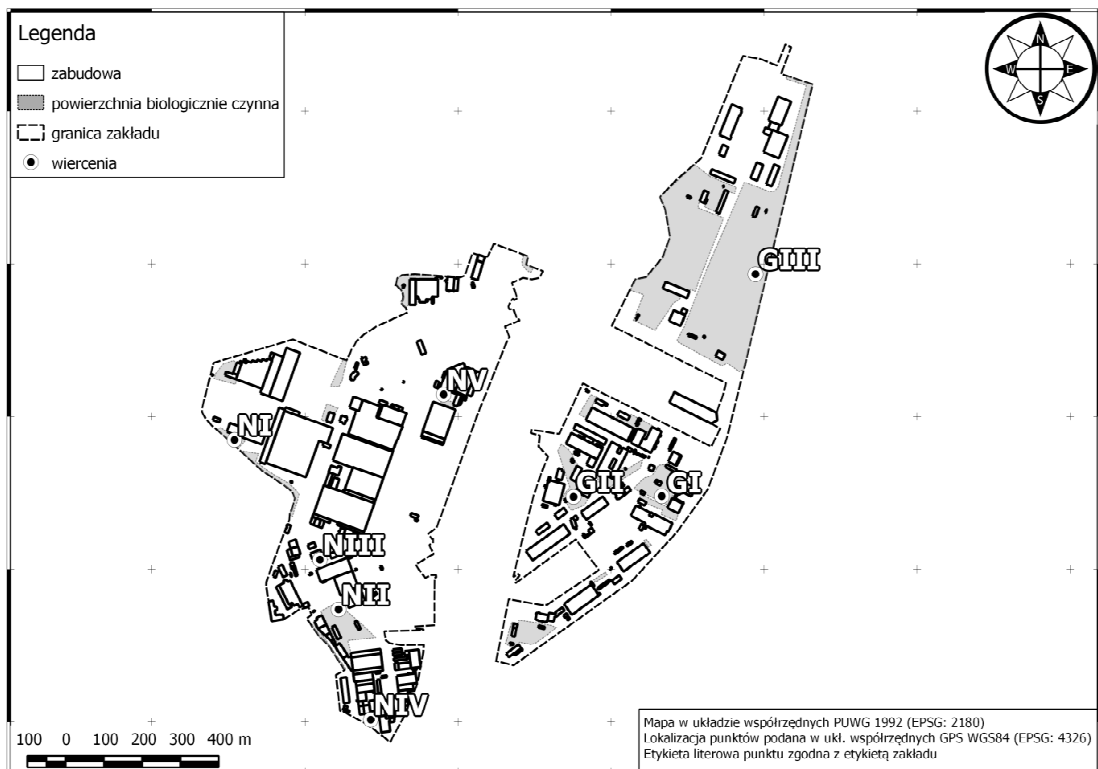
Rys. 2. Lokalizacja odwiertów wykonanych na terenie cukrowni C



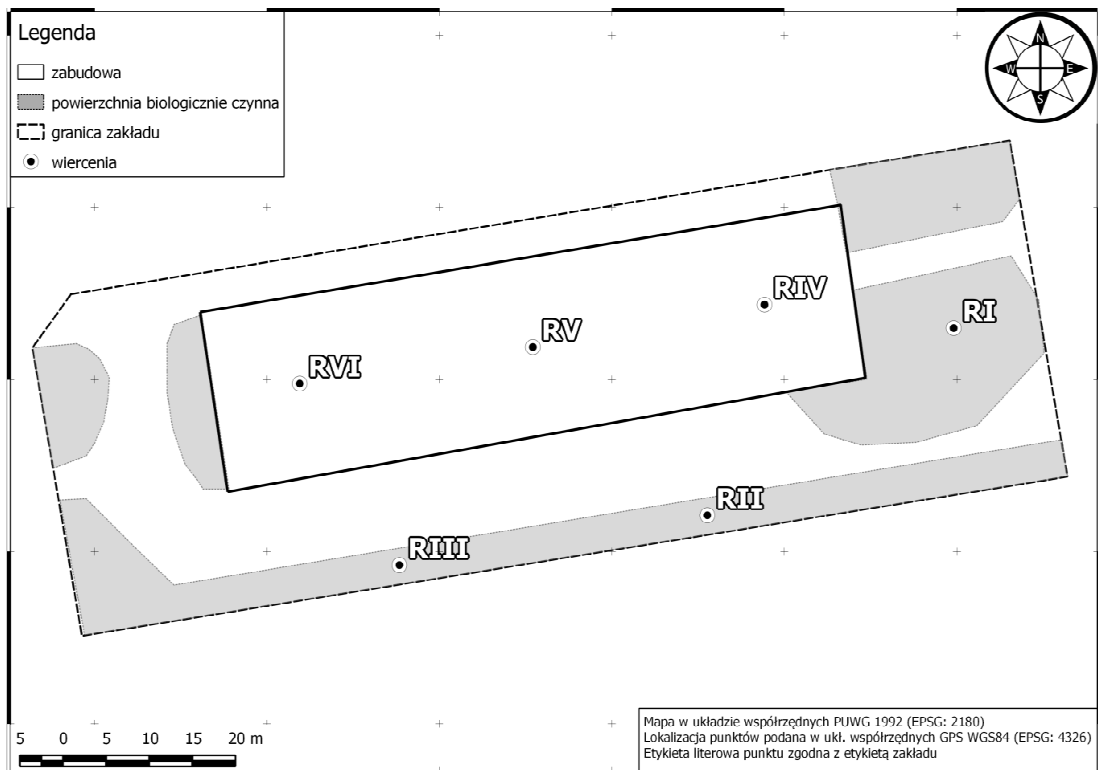
Rys. 3. Lokalizacja odwiertów wykonanych na terenie zakładów drobiarskich D



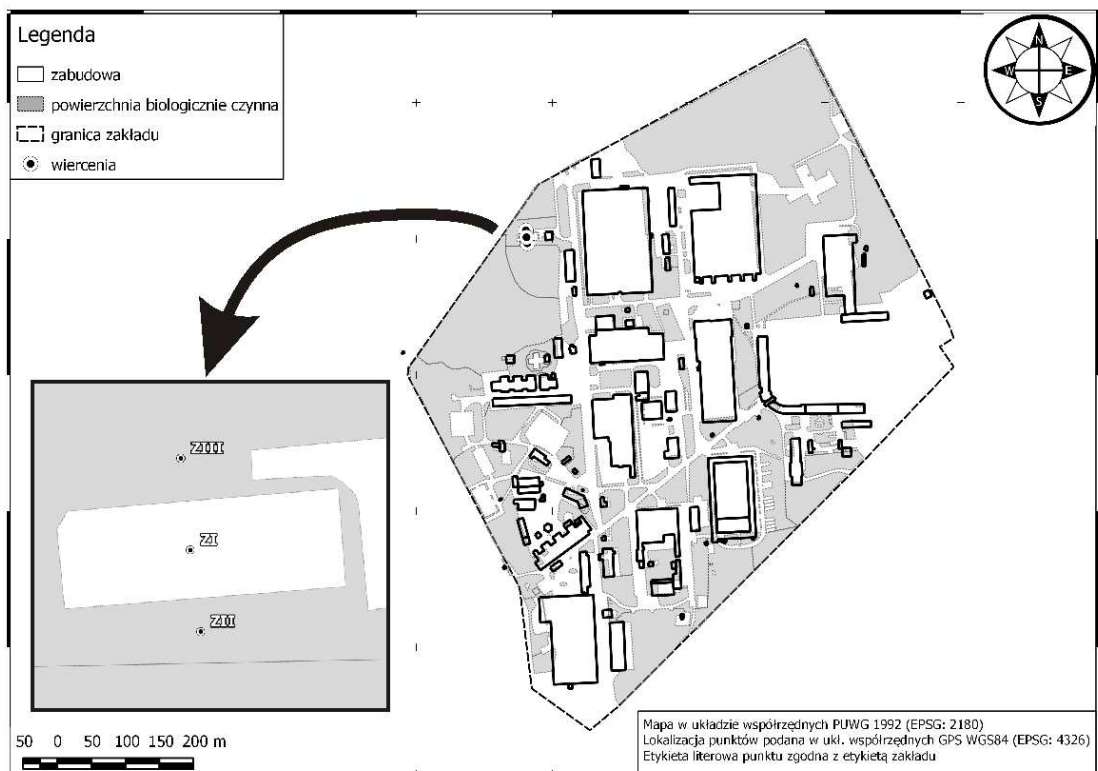
Rys. 4. Lokalizacja odwiertów wykonanych na terenie zakładu produkcji nawozów mineralnych F



Rys. 5. Lokalizacja odwiertów wykonanych na terenie stoczni remontowej G i szczecińskiej N



Rys. 6. Lokalizacja odwiertów wykonanych na terenie zakładu produkcji wyrobów metalowych R



Rys. 7. Lokalizacja odwiertów wykonanych na terenie neutralizatorni fabryki kabli Z

Tabela 2. Lokalizacja odwiertów w strukturze funkcjonalnej analizowanych zakładów

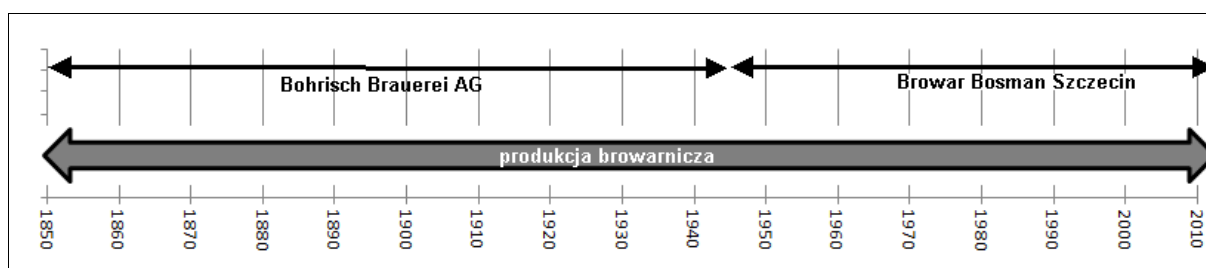
Oznaczenie		Współrzędne geograficzne odwiertu	Lokalizacja
zakładu	odwiertu		
Zakłady branży spożywczej			
B	B I	14.5305, 53.4042	w pobliżu warzelni
	B II	14.5288, 53.4034	w pobliżu rozlewni piwa
	B III	14.5314, 53.4026	w pobliżu magazynu wyrobów gotowych i zakładowego placu manewrowego
C	C I	15.2006, 53.922	pole irygacyjne do oczyszczania ścieków technologicznych
	C II	15.2075, 53.9213	zbiornik spławiakowy po opróżnieniu z ziemi spławiakowej
	C III	15.2088, 53.9211	zbiornik spławiakowy – obwałowanie wykonane z ziemi spławiakowej
D	D I	14.7176, 53.4196	w pobliżu ubojni drobiu
	D II	14.7163, 53.4213	w pobliżu oczyszczalni ścieków
	D III	14.718, 53.417	w pobliżu maszynowni chłodniczej, stacji skraplaczy i zamrażalni
Zakład produkcji nawozów mineralnych			
F	F I	14.6139, 53.4909	w pobliżu silosu do przechowywania materiałów sypkich
	F II	14.6155, 53.4890	w sąsiedztwie nabrzeża portowego
	F III	14.6143, 53.4914	w pobliżu biurowca
	F IV	14.6156, 53.4918	w pobliżu torowiska
	F V	14.6163, 53.4923	w pobliżu placu składowego
Stocznie			
G	G I	14.5910, 53.4445	Górna Wyspa Okrętowa; w sąsiedztwie wieży peryskopowej przy Nabrzeżu Krakowskim
	G II	14.5876, 53.4443	Górna Wyspa Okrętowa; przy halach i magazynach zakładowych
	G III	14.5942, 53.4498	Dolna Wyspa Okrętowa; nieużytek na wyspie Ostrów Brodowski – wcześniej miejsce magazynowania odpadów
N	N I	14.5741, 53.4452	w pobliżu pochylni Odra Nowa
	N II	14.5786, 53.4413	zieleniec w pobliżu stołówki
	N III	14.5778, 53.4425	w pobliżu pochylni Wulkan
	N IV	14.5802, 53.4388	w pobliżu budynku zarządu stoczni
	N V	14.5822, 53.4465	w pobliżu magazynu nr 301
Zakłady branży metalowej			
R	R I	15.5577, 53.2661	zieleniec zakładowy przy galwanizerni
	R II	15.5573, 53.2659	zieleniec zakładowy przy galwanizerni
	R III	15.5568, 53.2658	zieleniec zakładowy przy galwanizerni
	R IV ^a	15.5574, 53.2661	pod posadzką betonową w chromowni
	R V ^a	15.5570, 53.2660	pod posadzką betonową w niklowni
	R VI ^a	15.5566, 53.266	pod posadzką betonową w cynkowni
Z	Z I ^a	14.7288, 53.4280	niecka neutralizatorni zużytego kwasu siarkowego po zdjęciu płyt chodnikowych
	Z II	14.7288, 53.4279	teren leśny w sąsiedztwie neutralizatorni
	Z III	14.7288, 53.4281	teren leśny w sąsiedztwie neutralizatorni (na wyniesieniu)

^a Odwierty wykonane pod uszczelnieniem powierzchni.

3.2. Historia zakładów objętych badaniami

Wszystkie badane zakłady podlegają wieloletniej presji przemysłowej, każdy z nich funkcjonował przed 1980 rokiem, co wiąże się z wysokim ryzykiem zanieczyszczenia gleb i gruntów (Higgins, 2008). Większość z nich (browar, cukrownia, zakład produkcji nawozów mineralnych, stocznia, fabryka kabli) ma jeszcze przedwojenną historię. Historię zakładów opracowano na podstawie informacji udostępnionych przez osoby zarządzające zakładami, zawartych w zakładowych materiałach informacyjnych (rys. 8–15).

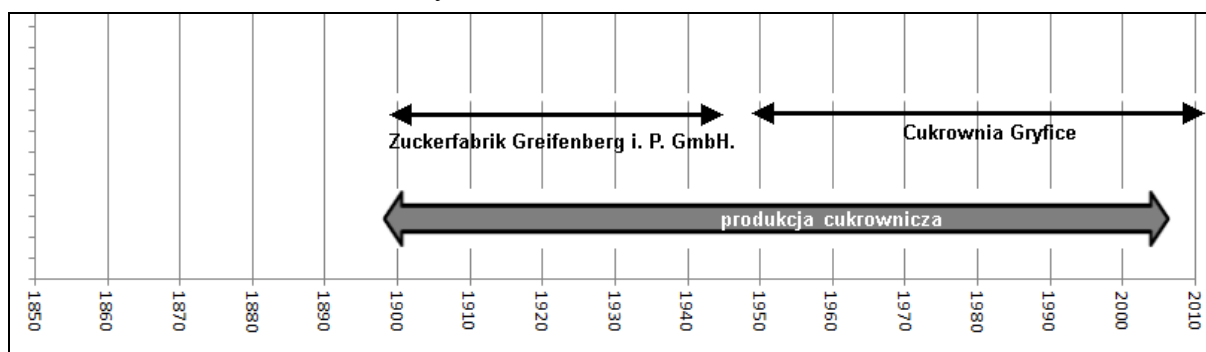
Zakład B (Browar Bosman Szczecin)



Rys. 8. Zmiany działalności produkcyjnej prowadzonej na terenie zakładu B

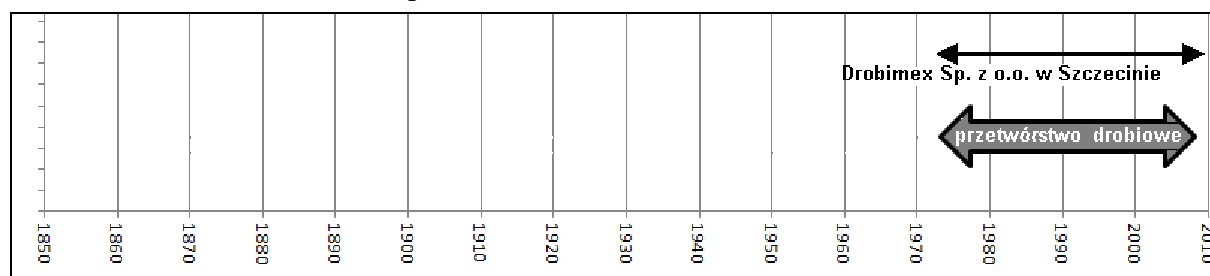
Browar powstał na Pomorzanach w Szczecinie przy Pomerensdorferstrasse (obecnej ul. Chmielewskiego) w 1845 r. Produkcję piwa uruchomiono w 1848 r. W czasie I i II wojny światowej zakład został zniszczony, ale po odbudowie ze zniszczeń wznowił produkcję piwa. Pod koniec 80. lat XX w. roczna produkcja browaru przekroczyła 300 tys. hl. Obecnie zakład nadal prowadzi produkcję piwa, funkcjonując w grupie Carlsberg Polska S.A. pod nazwą Browar Bosman Szczecin (rys. 8).

Zakład C (Cukrownia Gryfice)



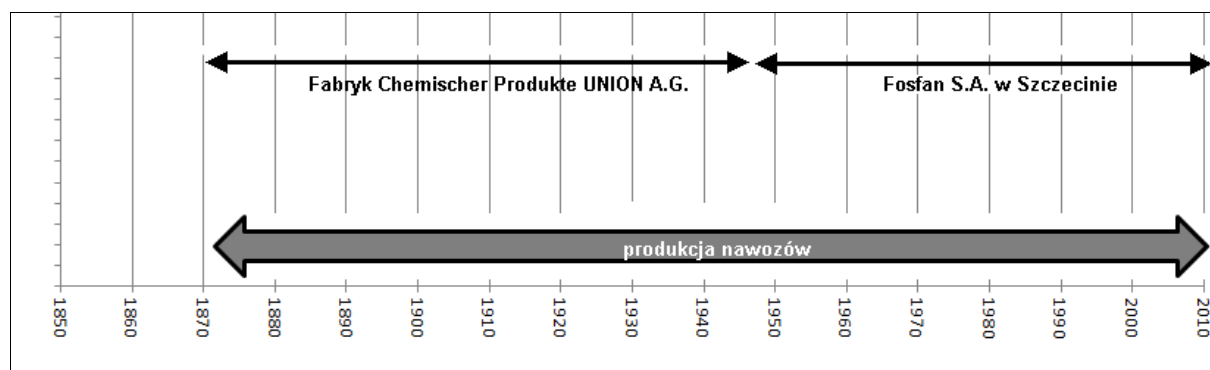
Rys. 9. Zmiany działalności produkcyjnej prowadzonej na terenie zakładu C

Cukrownia została wybudowana w 1898 r. i produkowała początkowo 600–750 t cukru rocznie. Po likwidacji zniszczeń z II wojny światowej cukrownia wznowiła produkcję w 1948 r., wytwarzając tylko cukier surowy, który w celu dalszej przeróbki przewożono do cukrowni w Szczecinie. Od lat 60. XX wieku w Cukrowni Gryfice prowadzono już cały proces produkcji cukru. Po zakończeniu kampanii produkcyjnej 2006/2007 produkcję cukru wstrzymano. Obecnie zakład nie funkcjonuje (rys. 9).

Zakład D (Drobimex Sp. z o.o. w Szczecinie)

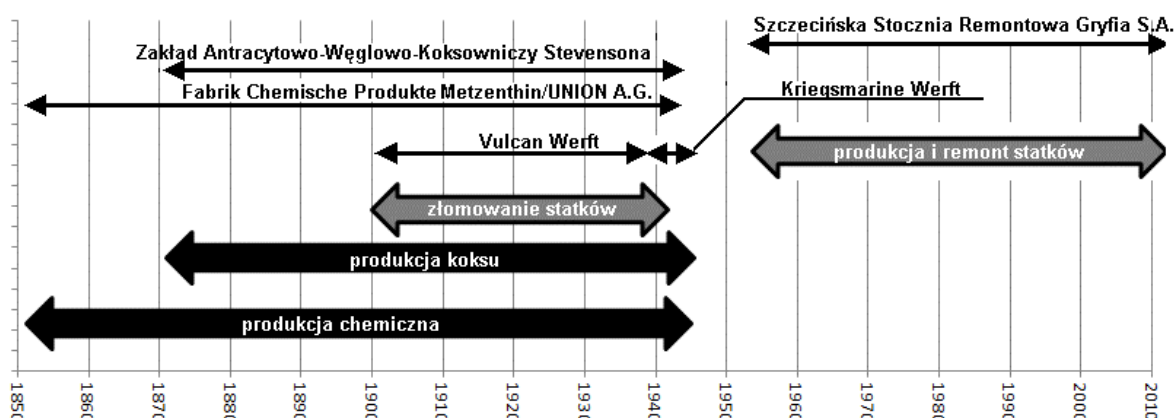
Rys. 10. Zmiany działalności produkcyjnej prowadzonej na terenie zakładu D

Zakłady drobiarskie są zlokalizowane na osiedlu Dąbie, przy ul. Kniewskiej, w Szczecinie. Zajmują nieruchomość, która wchodziła przed II wojną światową w skład niemieckiego majątku ziemskiego, z dużym udziałem produkcji zwierzęcej, który w marcu 1945 r. został całkowicie zniszczony. Zakłady drobiarskie rozpoczęły swoją działalność na tym terenie w 1977 r. Modernizacja prowadzona w okresie ich funkcjonowania obejmowała unowocześnianie linii technologicznych w hali produkcyjnej, bez istotnych zmian dotyczących budowy i przebudowy istniejących obiektów. Zakład nadal funkcjonuje (rys. 10).

Zakład F (Fosfan S.A. w Szczecinie)

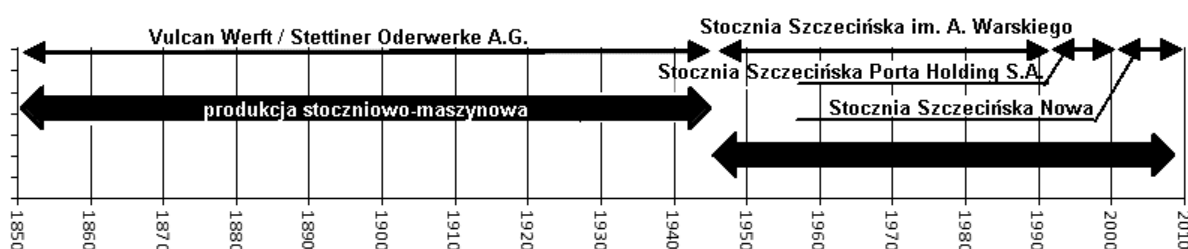
Rys. 11. Zmiany działalności produkcyjnej prowadzonej na terenie zakładu F

W 1872 r. nad Odrą utworzono Fabryk Chemischer Produkte UNION A.G., którego podstawową produkcją stanowiły nawozy, głównie superfosfat i tomasyna (mączka). W czasie II wojny światowej zakład prowadził produkcję na potrzeby wojenne, po wojnie został zrujnowany. Po usunięciu zniszczeń wojennych wznowiono produkcję nawozów i uruchomiono produkcję kwasu siarkowego. W 60. latach XX w. uruchomiono dział granulacji nawozów. W roku 1973 rozpoczęto produkcję nawozów ogrodniczych pod marką Fructus. Pod koniec lat 70. XX w. dokonano rekonstrukcji technicznej fabryki, polegającej na całkowitej zmianie technologii produkcji. Rozpoczęto też świadczenie usług opartych na własnym nabrzeżu portowym i infrastrukturze. Zakład nadal funkcjonuje (rys. 11).

Zakład G (Szczecińska Stocznia Remontowa Gryfia S.A.)

Rys. 12. Zmiany działalności produkcyjnej prowadzonej na terenie zakładu G

W 50. latach XIX w. na Górnej Wyspie Okrętowej utworzono fabrykę chemiczną Metzenthin, produkującą kwas siarkowy, a 20 lat później na części Dolnej Wyspy Okrętowej – Zakład Antracytowo-Węglowo-Koksowniczy Stevensona. Od 1906 r. na Dolnej Wyspie Okrętowej działały doki i pontony Stoczni Wulkan oraz zakład złomowania statków. W latach 1939–1943 na Górnej Wyspie Okrętowej zbudowano kompletny militarny zakład stocznioowy. Produkowano tam lekkie kadłuby statków, prowadzono remonty dużych statków oraz otworzono bazę remontowo-wyposażeniową u-bootów. W latach 50. XX w. zakończono odbudowę stoczni po zniszczeniach wojennych, uzupełniając jej działalność o budowę kutrów rybackich oraz holowników. W latach 70. XX w. zasypano część brdowskiego przekopu, w wyniku czego doszło do połączenia Górnej Wyspy Okrętowej i Dolnej Wyspy Okrętowej; tak powstała wyspa Gryfia. Stocznia nadal funkcjonuje (rys. 12).

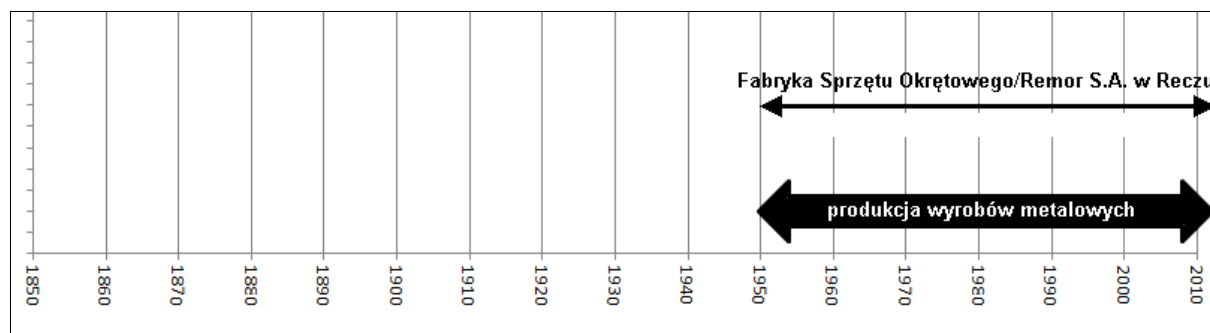
Zakład N (Stocznia Szczecińska Nowa Sp. z o.o.)

Rys. 13. Zmiany działalności produkcyjnej prowadzonej na terenie zakładu N

W 1851 r. założono Vulcan Werft – przedsiębiorstwo stoczniowo-maszynowe, które po połączeniu ze stoczną Aaron & Gollnow utworzyło Stettiner Oderwerke AG. Równocześnie rozpoczęto produkcję parowozów. W 1866 r. stocznia przekazała do eksploatacji swój pierwszy okręt wojenny. Po kryzysie w latach 30. XX w. zaprzestano produkcji statków i lokomotyw. W 1938 r. wznowiono produkcję małych jednostek i okrętów podwodnych. Podczas wojny stocznia została niemal całkowicie zniszczona (w około 80%). Po wojnie pierwszy statek opuścił pochylnię w 1948 r. W ciągu 53 lat powojennej historii zakładu zbudowano

621 statków o bardzo różnym przeznaczeniu. W 2002 r. ogłoszono upadłość Stoczni Szczecińskiej S.A. i Stoczni Szczecińskiej Porta Holding S.A.; powstała Stocznia Szczecińska Nowa, która z kolei ogłosiła upadłość w 2009 r. Obecnie stocznia nie funkcjonuje (rys. 13).

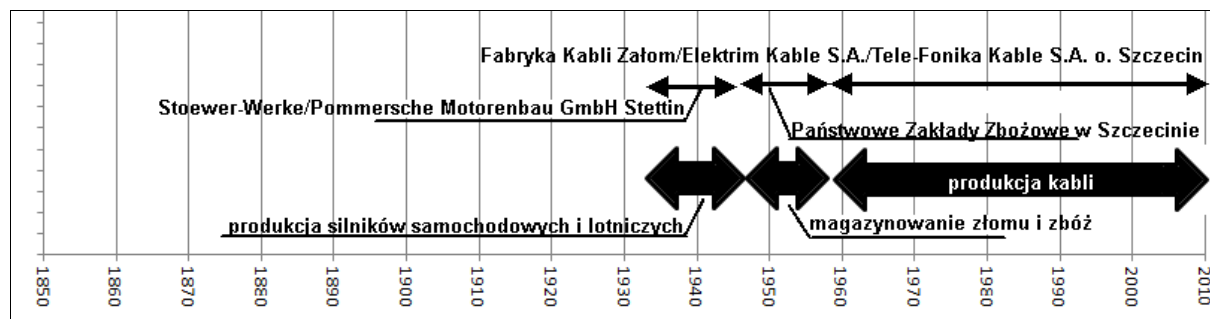
Zakład R (Remor S.A. w Reczu)



Rys. 14. Zmiany działalności produkcyjnej prowadzonej na terenie zakładu N

Fabryka Sprzętu Okrętowego w Reczu powstała w 1951 r.; zajmowała się produkcją klamek, sztyldów na drzwi oraz produkcją drobnej galanterii okrętowej. Było to przedsiębiorstwo małe, o przestarzałym parku maszynowym. W latach 70. rozpoczęto na dużą skalę rozbudowę fabryki. Wybudowano nowe obiekty, dwie hale produkcyjne, magazyn, galwanizernię, kotłownię, odlewnię, obiekt socjalny i biurowiec. Zakład obecnie funkcjonuje (rys. 14).

Zakład Z (Tele-Fonika Kable Oddział Szczecin)



Rys. 15. Zmiany działalności produkcyjnej prowadzonej na terenie zakładu Z

W 1934 r. szczecińska firma Stoewer-Werke uruchomiła w Załomiu produkcję silników samochodowych, a następnie lotniczych. W wyniku bombardowań w czasie II wojny światowej fabryka została w znacznym stopniu zniszczona. Po wojnie na jej terenie zorganizowano składowisko złomu metalowego, a w ocalałych częściach hal fabrycznych składowano zboże. W roku 1957 zapadła decyzja o budowie na tym terenie nowej fabryki; w następnym roku wytworzono pierwsze bębny skrętki aluminiowej, uruchomiono ciągarnię miedzi i aluminium. Rozpoczęto produkcję przewodów w polwinicie i gumie. W 1965 r. uruchomiono produkcję drutów emaliowanych. Zakład nadal funkcjonuje (rys. 15).

3.3. Pobieranie próbek glebowych

Do wykonania odwiertów glebowych wykorzystano standardowy, ręczny, zestaw próbników żłobkowych firmy Eijkelkamp, o średnicach 20, 30 oraz 60 mm i długości roboczej pojedynczych elementów 100 cm. Do wykonania odwiertów głębszych niż 100 cm stosowano żerdzie wydłużające.

Tabela 3. Podstawowe informacje o poszczególnych odwiertach wykonanych na terenie zakładów

Oznaczenie zakładu	Oznaczenie odwiertu	Głębokość odwiertu [m]	Liczba próbek
Zakłady branży spożywczej			
B	B I	0,5	3
	B II	0,8	4
	B III	1,8	6
C	C I	3,7	19
	C II	2,1	14
	C III	3,4	17
D	D I	2,6	13
	D II	2,6	13
	D III	3,1	16
Zakład produkcji nawozów mineralnych			
F	F I	1,8	7
	F II	1,8	10
	F III	0,6	3
	F IV	0,4	2
	F V	1,5	6
Stocznie			
G	G I	1,1	6
	G II	3,0	14
	G III	1,9	10
N	N I	0,6	3
	N II	3,2	12
	N III	0,8	4
	N IV	0,6	3
	N V	0,8	4
Zakłady branży metalowej			
R	R I	3,1	11
	R II	3,0	9
	R III	2,5	9
	R IV ^a	3,0	11
	R V ^a	2,3	9
	R VI ^a	0,6	3
Z	Z I ^a	3,0	12
	Z II	3,1	14
	Z III	3,0	15
Razem			282

^a Odwierty wykonane pod uszczelnieniem powierzchni.

Zestaw ten pozwala na wykonanie odwiertów i pobranie próbek o nienaruszonej strukturze do głębokości 5 m poniżej poziomu terenu. Odwierty w części powierzchniowej (do 100 cm) wykonywano za pomocą próbnika o najszerszej średnicy (60 mm). Głębszą część odwiertu (do 200 cm) wykonywano próbnikiem o średnicy 30 mm, a do wykonania jeszcze głębszego odwiertu wykorzystano próbnik o średnicy 20 mm. Takie postępowanie zapobiega zanieczyszczeniu próbek.

Z odwiertów pozyskano rdzenie, w których wyznaczono warstwy oraz poziomy genetyczne. Oznaczenia poziomów genetycznych dokonano na podstawie systematyki gleb Polski (Systematyka gleb Polski, 2011). W celu ustalenia dokładnego rozmieszczenia metali ciężkich w glebie część poziomów genetycznych, szczególnie tych o dużej miąższości, podzielono na podstawie cech morfologicznych na warstwy (wynoszące maksymalnie 30–40 cm długości). Z wydzielonych warstw pobierano próbki glebowe do badań laboratoryjnych. Podstawowe informacje o wykonanych odwiertach, w tym o liczbie próbek, przedstawiono w tab. 3.

Dla każdego wykonanego odwiertu sporządzono kartę odwiertu, w której zawarto informacje o: rodzaju gruntu, lokalizacji, miąższości warstw. W materiale, w którym stwierdzono obecność artefaktów (gruzu, elementów zaprawy cementowej), oszacowano ich udział objętościowy.

3.4. Analizy laboratoryjne

Analiza laboratoryjna próbek glebowych była prowadzona po osiągnięciu stanu powietrznie suchego. Zawartość rtęci ogółem w próbkach glebowych określono metodą bezpośrednią, z użyciem automatycznego analizatora rtęci AMA 254, po uprzednim zhomogenizowaniu próbek. Granica oznaczalności wynosi 0,003 ng rtęci w oznaczanej próbce, a typowa powtarzalność, mierzona współczynnikiem RSD, poniżej 1,5%.

Zawartość pozostałych metali ciężkich (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) oznaczono po mineralizacji próbek na mokro (Ostrowska i in., 1991). Mineralizację prowadzono z użyciem naważki 0,5 g w mieszaninie kwasów azotowego i nadchlorowego (6 cm³), przy zachowaniu stosunku między kwasami 5 : 1. Po godzinie od zalania próbek kwasami dodawano nadchlorek wodoru (1 cm³). Mineralizację prowadzono w systemie zamkniętym, wykorzystując rotor MDR-600/10 i naczynia TFM. Zastosowano 4-stopniowy program mineralizacji (krok/czas (min)/moc (W)): 1/6/250, 2/6/400, 3/6/650, 4/6/250. Oznaczenia wykonano na analizatorze absorpcji atomowej Philips Unicam 939. Wyniki podano w mg na 1 kg powietrznie suchej masy gleby. Ocenę precyzji i dokładności analiz monitorowano z wykorzystaniem materiału referencyjnego Loamy sand 4 CRM 036-050, o stosunkowo wysokiej zawartości badanych metali. Stwierdzono, że procentowy błąd względny, w stosunku do zawartości certyfikowanej badanych metali, wynosi maksymalnie 4,8% i że uzyskane wyniki mieszczą się w dopuszczalnych granicach poprawności procedury oznaczania badanego pierwiastka.

W badanych próbkach gleb oznaczono także:

- skład granulometryczny – metodą organoleptyczną,
- pH – metodą potencjometryczną w H₂O i w roztworze KCl o stężeniu 1 mol · dm⁻³,
- zawartość CaCO₃ – metodą Scheiblera (w %),
- zawartość C_{org} – metodą Tiurina (w %),
- zawartość N_{og} – metodą Kjeldahla (w %),
- przewodnictwo elektryczne właściwe (EC), inaczej: konduktywność – metodą konduktometryczną (w μS · cm⁻¹).

Oznaczenia wykonano metodami powszechnie stosowanymi w gleboznawstwie (Ostrowska i in., 1991).

Wyniki liczbowe w tabelach przedstawiono z dokładnością zgodną z wartością odchylenia standardowego.

3.5. Analiza statystyczna

Oszacowano najważniejsze parametry statystyczne zawartości wybranych metali ciężkich w glebach: miary położenia (średnią arytmetyczną, medianę), miary zmienności (wariancję, odchylenie standardowe, współczynnik zmienności) i miarę asymetrii (współczynnik skośności).

Do porównania zawartości metali w glebach z poszczególnych odwiertów na terenie badanych zakładów oraz między zakładami zastosowano nieparametryczny test Kruskala-Wallisa, przyjmując poziom istotności 0,05. Postąpiono tak ze względu na niespełnienie założeń klasycznej analizy wariancji Anova, tj. nierówność wariancji sprawdzano testem Levene'a. W wyniku porównań określono grupy jednorodne, oznaczając je kolejnymi literami alfabetu. Do zbadania współzależności cech, a także zależności cech od głębokości poszczególnych warstw w odwiertach zastosowano nieparametryczny test Spearmana, obliczając rangowy współczynnik korelacji, określając istotność korelacji na poziomie 0,05 (*), 0,01 (**), bądź 0,001 (***)

Wykonano także zbiorcze analizy zawartości ośmiu metali za pomocą wielowymiarowych technik eksploracyjnych pakietu Statistica – analizę skupień (CA) oraz analizę czynnikową (PCA). Aby umożliwić porównywalność danych liczbowych, poddano je wcześniej standaryzacji. W celu określenia podobieństw w odwiertach na terenie badanych zakładów przeprowadzono analizę skupień (CA) na danych surowych, według algorytmu hierarchicznego, metodą aglomeracji Warda z odległością miejską (Manhattan) jako miarą odległości. Wyniki przedstawiono graficznie w postaci dendrogramów – pionowego wykresu sopelkowego ze normalizowaną skalą pionową. Skupienia wyodrębniono dla badanych cech (zawartości ośmiu metali), a także dla ośmiu badanych zakładów oraz 32 wykonanych odwiertów w zakładach. Analizę czynnikową metodą składowych głównych PCA przeprowadzono w celu wygenerowania nowych zmiennych umożliwiających klasyfikację zakładów i odwiertów ze względu na zawartość oznaczonych metali.

Do opracowania danych i wykresów wykorzystano arkusz kalkulacyjny Microsoft Excel oraz pakiet statystyczny StatSoft, Inc. (2011) Statistica (*data analysis software system*) ver. 10. www.statsoft.com, o numerze licencji JGNP305B173508AR-3.

4. WYNIKI BADAŃ

4.1. Podstawowe właściwości gleb na terenie badanych zakładów

4.1.1. Zakłady przemysłu spożywczego

Zakład B (Browar Bosman Szczecin)

Badany materiał tworzą gleby o dominującym składzie granulometrycznym gliny piaszczystej i, sporadycznie, piasku gliniastego (tab. 4). We wszystkich warstwach (nawet na głębokości < 1m) stwierdzono obecność artefaktów w postaci cegieł i zaprawy cementowej (3–15%). Na całej głębokości utrzymuje się odczyn zasadowy, a zawartość węglanu wapnia mieści się w przedziale od 1 do 12%. Właściwości te (zasadowy odczyn, obecność węglanu wapnia) można wiązać z obecnością artefaktów w badanych glebach. Konduktywność (EC) badanych gleb mieści się w dość wąskim zakresie, wynoszącym 69–174 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Węgiel organiczny i azot ogólny w większej ilości występują zarówno w warstwie powierzchniowej, jak i w warstwach położonych głębiej. Wysoka zawartość tych składników na głębokości 50–80 cm (odwiert B II), gdzie stwierdzono obecność piasku gliniastego z dodatkiem humusu, może wskazywać na wymieszanie warstw gleby na terenie zakładu.

Tabela 4. Podstawowe właściwości gleb z terenu zakładu B

Głębokość [cm] (obecność artefaktów, %)	Poziom	C _{org}	N _{org}	CaCO ₃	pH w H ₂ O	pH w KCl	EC	Grupa granulo- metryczna
		%					$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	
Odwiert B I – w pobliżu warzelni								
0–10 (4)	C1a	2,51	0,17	4,3	8,0	7,6	123	gp
10–30 (8)	C2a	1,03	0,05	3,7	8,4	7,9	86	gp
30–50 (8)		1,18	0,06	2,6	8,2	7,9	146	gp
Odwiert B II – w pobliżu rozlewni piwa								
0–10 (5)	C1a	2,34	0,17	3,3	7,9	7,5	174	gp
10–30 (5)		1,73	0,07	8,8	8,3	7,7	98	gp
30–50 (3)	C2a	0,93	0,03	3,9	8,5	8,1	98	pg
50–80 (3)		8,85	0,15	4,0	8,1	7,8	148	pg
Odwiert B III – w pobliżu magazynu wyrobów gotowych i zakładowego placu manewrowego								
0–20 (3)	C1a	1,77	0,11	1,4	7,7	7,3	88	gp
20–50 (5)	C2a	0,91	0,05	1,8	8,0	7,7	80	gp
50–80 (10)	C3a	0,76	0,03	2,7	8,1	7,8	69	gp
80–120 (10)		0,79	0,03	2,9	8,1	7,7	76	gp
120–150 (10)		1,00	0,04	3,0	8,2	7,8	69	gp
150–180 (15)		C4a	0,81	0,04	11,8	8,3	7,8	67

Zakład C (Cukrownia Gryfice)

Na terenie cukrowni C badania przeprowadzono na dwóch charakterystycznych obiektach technologicznych – na polu irygacyjnym i w zbiorniku spławiakowym. Oba te obiekty pozostają pod wpływem ścieków spławiakowych. Na terenie pola irygacyjnego (odwiert C I), pod poziomem organicznym, występuje grunt antropogeniczny o uziarnieniu piasku słabogli-

niastego, który przechodzi w glebę mineralną o składzie piasku luźnego (tab. 5). Pole irygacyjne jest porośnięte trzciną pospolitą (*Phragmites australis*), której wzrost, rozwój i rozkład wpływają na zawartość w glebie substancji organicznej. Warstwa antropogeniczna z piasku słabogliniastego została ukształtowana na potrzeby filtrowania ścieków spławiakowych. W całym profilu stwierdzono odczyn zasadowy. Poziom organiczny wykazuje niższe pH niż w poziomach głębszych. W poziomie organicznym stwierdzono wysoką zawartość węglanu wapnia (63%), węgla organicznego (18%) i azotu ogólnego (1,1%) oraz wysoką konduktywność ($EC = 1624 \mu S \cdot cm^{-1}$), zmniejszającą się wyraźnie wraz z głębokością. Taką charakterystykę ukształtowało wieloletnie nawadnianie pola irygacyjnego ściekami spławiakowymi o wysokiej zawartości składników nawozowych i węglanu wapnia. Ścieki spławiakowe stabilizuje się grysem powstałym w procesie oczyszczania mleka wapiennego używanego do usuwania niecukrów z soku (defekacja).

Tabela 5. Podstawowe właściwości gleb z terenu zakładu C (odwiert I)

Głębokość [cm]	Poziom	C _{org}	N _{og}	CaCO ₃	pH w H ₂ O	pH w KCl	EC $\mu S \cdot cm^{-1}$	Grupa granulometryczna
		%						
Odwiert C I – pole irygacyjne do oczyszczania ścieków technologicznych								
0–20	Oa	18,1	1,11	63	7,3	6,8	1624	–
20–40	Aa	13,4	0,46	65	7,8	7,1	1026	ps
40–60	Ca	9,0	0,38	39	7,6	7,2	690	ps
60–80		6,8	0,34	22	7,6	7,2	689	ps
80–100	C1	1,6	0,14	3,0	7,7	7,3	407	pl
100–120	C2	0,36	0,04	1,3	8,0	7,6	200	pl
120–140	C3	0,19	0,03	1,3	8,0	7,6	140	pl
140–160	C4	0,16	0,03	0,1	8,2	7,6	106	pl
160–170		0,12	0,02	0,2	8,3	7,7	124	pl
170–190		0,27	0,02	1,5	8,4	7,8	107	pl
190–210		0,47	0,02	3,6	8,6	8,0	105	pl
210–230		0,43	0,02	3,0	8,6	8,1	112	pl
230–250		0,36	0,02	3,2	8,6	7,9	116	pl
250–270		0,41	0,02	2,8	8,5	8,0	109	pl
270–290		0,26	0,02	1,3	8,6	8,0	110	pl
290–310		0,39	0,02	2,1	8,5	8,0	124	pl
310–330		0,47	0,02	2,6	8,5	8,0	126	pl
330–350		0,31	0,02	1,5	8,6	8,0	130	pl
350–370		0,26	0,02	1,3	8,6	8,0	123	pl

Oba odwierty, wykonane na terenie zbiornika spławiakowego (C II, C III), obejmują grunty antropogeniczne, w zdecydowanej większości utworzone z piasku słabogliniastego (tab. 6). Materiał ten jest następstwem mycia buraków w cukrowni, a pochodzi z różnych miejsc ich uprawy. Wymagania uprawowe dotyczące buraków cukrowych wpływają na charakterystykę ziemi spławiakowej, która jest żyzna i ma odczyn zasadowy.

Gleba z obwałowań zbiornika spławiakowego (odwiert C III) zawiera ponad 10-krotnie więcej węgla organicznego i azotu ogólnego oraz węglanu wapnia, niż pochodząca z dna zbiornika (tab. 6). Wyższa jest także jej konduktywność (2–5 razy). Gleba ta odpowiada charakterystyce ziemi spławiakowej, która w dużej części jest odbierana z terenu zakładu przez rolników i stosowana na polach. Tylko nieznaczna jej część jest wykorzystywana do budowy obwałowań zbiorników na ścieki spławiakowe.

Tabela 6. Podstawowe właściwości gleb z terenu zakładu C (odwiert II i III)

Głębokość [cm]	Poziom	C _{org}	N _{og}	CaCO ₃	pH w H ₂ O	pH w KCl	EC μS·cm ⁻¹	Grupa granulometryczna
		%						
Odwiert C II – zbiornik spławiakowy po opróżnieniu z ziemi spławiakowej								
0–20	C1a	0,42	0,03	1,5	8,5	8,1	152	ps
20–40		0,39	0,03	1,3	8,5	8,1	164	ps
40–60		0,42	0,03	1,7	8,5	8,1	141	ps
60–70		0,47	0,03	1,7	8,6	8,8	162	ps
70–80	C2a	0,34	0,02	1,5	8,5	8,3	149	ps
80–100		0,48	0,03	2,3	8,6	8,3	170	ps
100–110		0,68	0,03	2,8	8,5	8,2	205	ps
110–120		0,66	0,03	2,6	8,5	8,1	243	ps
120–130		0,54	0,03	2,6	8,4	8,2	240	ps
130–150		0,61	0,04	2,1	8,4	8,1	245	ps
150–170		0,53	0,03	1,7	8,3	8,1	234	ps
170–190	C3ha	0,87	0,05	1,7	8,2	7,9	297	ps
190–200	C3a	0,97	0,05	1,9	8,2	8,1	210	ps
200–210	C4a	0,93	0,05	1,7	8,3	8,0	177	ps
Odwiert C III – zbiornik spławiakowy – obwałowanie wykonane z ziemi spławiakowej								
0–30	C1ha	6,0	0,48	11,7	7,7	7,5	940	ps
30–50		6,0	0,46	11,3	7,6	7,5	853	ps
50–70		6,0	0,35	14,7	8,0	7,7	878	ps
70–90	C2ha	5,0	0,35	12,4	7,9	7,6	695	ps
90–110		7,1	0,42	18,1	8,1	7,8	633	ps
110–130		7,4	0,42	18,5	8,1	7,8	637	ps
130–150		8,7	0,57	18,5	8,2	7,9	688	ps
150–170		6,6	0,48	13,6	7,9	7,7	728	ps
170–190		6,0	0,45	12,1	7,8	7,6	688	ps
190–210	C3a	6,0	0,45	11,9	7,8	7,6	584	ps
210–220	C4 ha	0,9	0,07	0,9	8,2	8,1	191	pl
220–240		6,2	0,47	12,4	7,7	7,6	633	ps
240–260		5,9	0,46	12,1	7,7	7,5	502	ps
260–280		6,5	0,48	14,1	7,8	7,6	637	ps
280–300		6,3	0,48	13,6	7,8	7,6	656	ps
300–320		6,3	0,47	12,3	7,8	7,6	600	ps
320–340		6,0	0,47	10,4	7,8	7,6	641	ps

Gleba pobrana z dna zbiornika spławiakowego po jego opróżnieniu (odwiert C II) ma właściwości ukształtowane pod wpływem wieloletniego gromadzenia na jej powierzchni ścieków spławiakowych. Ma odczyn zasadowy, a jej pH jest nieznacznie wyższe od pH gleby z obwałowania zbiornika (tab. 6). W obu przypadkach w odwiertach pochodzących ze zbiornika ścieków spławiakowych (C II i C III) stwierdzono wyraźną homogeniczność badanych właściwości fizykochemicznych.

Zakład D (Drobimex Sp. z o.o. w Szczecinie)

Materiał badany na terenie zakładów drobiarskich D we wszystkich odwiertach (D I–D III) na całej głębokości tworzą piaski luźne (tab. 7). Warstwy powierzchniowe charakteryzuje zasadniczo wyższa zawartość węgla organicznego i azotu ogólnego oraz wyższa przewodność (EC). Odwierty D I i D II pod względem badanych właściwości są podobne. W odwiercie D I (przy ubojni drobiu) odczyn określony w poziomie próchnicznym jest obojętny,

a głębiej zmienia się w lekko kwaśny. Alkalinizacja stwierdzona w odwiercie D II (przy oczyszczalni ścieków) jest niższa. Gleby z obu odwiertów są bezwęglanowe i cechują się bardzo niskim poziomem przewodnictwa (maksymalnie $93 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Tabela 7. Podstawowe właściwości gleb z terenu zakładu D (odwierty I i II)

Głębokość [cm]	Poziom	C _{org}	N _{og}	CaCO ₃	pH w H ₂ O	pH w KCl	EC	Grupa granulometryczna
		%					$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	
Odwiercie D I – w pobliżu ubojni drobiu								
0–20	A	1,26	0,09	1,2	7,7	7,2	87	pl
20–40		1,43	0,11	0,29	7,6	7,0	88	pl
40–60		1,17	0,10	0,00	6,6	5,9	58	pl
60–80	C1	0,29	0,03	0,00	6,6	5,7	23	pl
80–100		0,15	0,02	0,00	6,7	6,1	18	pl
100–120		0,17	0,02	0,00	5,9	6,1	16	pl
120–140		0,46	0,03	0,00	6,6	6,0	25	pl
140–160		0,39	0,02	0,00	6,8	6,1	25	pl
160–180		0,02	0,02	0,00	7,1	6,5	17	pl
180–200		0,11	0,01	0,00	6,8	6,5	12	pl
200–220	C2g	0,05	0,01	0,00	6,7	6,4	16	pl
220–240		0,05	0,01	0,00	6,7	6,4	15	pl
240–260		0,02	0,01	0,00	6,9	6,2	17	pl
Odwiercie D II – w pobliżu oczyszczalni ścieków								
0–20	Au	1,56	0,11	0,00	7,1	6,4	62	pl
20–40		1,73	0,12	0,13	7,5	6,9	93	pl
40–60		2,19	0,16	0,00	6,3	5,5	69	pl
60–80	C1	0,20	0,02	0,00	6,6	6,0	19	pl
80–100		0,12	0,01	0,00	6,8	6,4	18	pl
100–120		0,33	0,03	0,00	5,8	5,7	18	pl
120–140		0,33	0,02	0,00	6,1	5,6	18	pl
140–160		0,18	0,02	0,00	6,1	5,5	14	pl
160–180		0,17	0,02	0,00	6,4	5,8	13	pl
180–200		0,12	0,01	0,00	6,4	5,7	27	pl
200–220		0,03	0,01	0,00	6,6	6,1	22	pl
220–240		0,03	0,01	0,00	6,7	6,1	22	pl
240–260		C2g	0,07	0,01	0,00	7,0	6,6	20

Odwiercie D III wyraźnie różni się od D I i D II. Odczyn gleby zmienia się wraz z jej głębokością – od kwaśnego na powierzchni, przez obojętny, do zasadowego w głębszych częściach odwiertu (tab. 8). W poziomie C2 stwierdzono obecność storczyń materii organicznej (o zawartości C_{org} podobnej do zawartości z poziomu murszastej warstwy powierzchniowej), wyższą konduktywność ($230\text{--}269 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) oraz większą zawartość węglanu wapnia (do 3,2%) niż w innych częściach tego odwiertu.

Tabela 8. Podstawowe właściwości gleb z terenu zakładu D (odwiert III)

Głębokość [cm]	Poziom	C _{org}	N _{og}	CaCO ₃	pH w H ₂ O	pH w KCl	EC	Grupa granulometryczna
		%					μS · cm ⁻¹	
Odwiert D III – w pobliżu maszynowni chłodniczej, stacji skraplaczy i zamrażalni								
0–20	Au	3,3	0,24	0,0	6,1	5,0	35	pl
20–40		4,5	0,32	0,0	5,6	5,3	41	pl
40–60		2,8	0,19	0,9	6,8	6,3	80	pl
60–80	AuC	1,1	0,07	1,8	7,9	7,4	108	pl
80–100		1,1	0,06	1,6	7,9	7,5	94	pl
100–120		0,9	0,05	1,6	8,1	7,6	88	pl
120–140	C1g	0,4	0,02	1,6	8,4	7,9	68	pl
140–160		0,1	0,01	0,9	8,8	8,5	43	pl
160–180		0,1	0,01	1,8	8,8	8,5	47	pl
180–210		0,2	0,01	1,3	8,6	8,4	49	pl
210–230	C2	2,2	0,13	3,2	7,6	7,4	269	pl
230–250		2,9	0,19	1,2	7,5	7,1	230	pl
250–260		3,8	0,25	1,0	7,4	7,1	143	pl
260–280		1,8	0,10	0,7	7,6	7,3	123	pl
280–300		1,0	0,06	0,3	7,5	7,3	83	pl
300–310	C3g	0,7	0,04	0,0	7,4	7,1	58	pl

4.1.2. Zakład przemysłu chemicznego

Zakład F (Fosfan S.A. w Szczecinie)

Gleby na terenie zakładu produkcji nawozów mineralnych F tworzą najwięźlejsze wśród badanych utworów pyły gliniaste, w głębszych warstwach przechodzące w piasek gliniasty (tab. 9). Gleby te mają szeroki zakres wartości pH w KCl (5,1–8,0), zróżnicowany między odwiertami i na różnych głębokościach. Konduktywność gleb (EC) jest bardzo zróżnicowana – w niektórych warstwach bardzo wysoka, wynosząca nawet ponad 30 000 μS · cm⁻¹ (znacznie różniąc się od konduktywności gleb na terenach pozostałych zakładów). Wysoką konduktywność (powyżej 1000 μS · cm⁻¹) stwierdzono na całej głębokości odwiertów F I i F II (wykonanych do poziomu wody gruntowej). Zawartość węgla wapnia w glebach z badanych odwiertów nie przekracza 5%. Zawartość węgla organicznego i azotu ogólnego zasadniczo zmniejsza się wraz z głębokością, choć płytki odwiert F III wskazuje na odwrotną zależność.

Tabela 9. Podstawowe właściwości gleb z terenu zakładu F

Głębokość [cm]	Poziom	C _{org}	N _{og}	CaCO ₃	pH w H ₂ O	pH w KCl	EC	Grupa granulometryczna
		%					μS · cm ⁻¹	
Odwiert F I – w pobliżu silosu do przechowywania materiałów sypkich								
0–5	A	2,9	2,02	3,8	7,0	7,2	30870	pyg
5–35		6,8	0,18	3,9	7,7	7,6	3790	pyg
35–55	C1	1,8	0,08	2,7	7,6	7,4	2902	pyg
55–80		1,2	0,08	0,4	6,2	5,7	2709	pyg
80–110	C2g	1,3	0,08	0,6	6,1	5,7	2726	pg
110–140		1,0	0,06	0,6	6,6	6,3	2605	pg
140–180		1,1	0,09	0,3	5,6	5,3	2687	pg

Tabela 9. Podstawowe właściwości gleb z terenu zakładu F (cd.)

Głębokość [cm]	Poziom	C _{org}	N _{og}	CaCO ₃	pH w H ₂ O	pH w KCl	EC	Grupa granulometryczna
		%					μS · cm ⁻¹	
Odwiert F II – w sąsiedztwie nabrzeża portowego								
0–20	A	5,13	0,15	2,6	6,3	6,1	2149	pyg
0–40		3,78	0,12	2,3	6,5	6,3	2311	pyg
40–60	C1	2,58	0,09	2,3	7,0	6,8	1634	pyg
60–80		1,52	0,07	2,1	7,2	7,1	1953	pyg
80–100		0,81	0,06	1,2	6,5	6,3	2420	pyg
100–110	C2	0,71	0,05	1,4	6,4	6,3	2470	pg
110–130		0,45	0,05	0,2	6,1	6,0	2342	pg
130–150		0,15	0,03	0,0	6,0	6,0	2302	pg
150–160	C2g	0,54	0,05	0,1	6,2	6,1	2332	pg
160–180		0,39	0,05	0,1	6,4	6,3	1741	pg
Odwiert F III – w pobliżu biurowca								
0–10	A	2,6	0,11	3,5	7,6	7,5	1028	pyg
10–30		18,2	0,20	1,6	7,0	6,7	2535	pyg
30–60		10,2	0,08	1,0	5,8	5,1	17835	pyg
Odwiert F IV – w pobliżu torowiska								
0–20	A	5,4	0,11	2,8	6,2	6,1	722	pyg
20–40		3,3	0,14	2,9	6,4	6,3	1542	pyg
Odwiert F V – w pobliżu placu składowego								
0–10	A	8,8	0,21	1,1	6,4	6,3	976	pyg
10–30		3,7	0,10	3,9	7,3	7,2	2199	pyg
30–60	C1	2,1	0,06	6,8	7,5	7,4	1322	pyg
60–90		0,81	0,02	4,8	8,1	7,8	402	pyg
90–120	C2g	0,63	0,02	3,7	8,1	8,0	411	pg
120–150		0,63	0,04	3,2	8,1	7,8	902	pg

4.1.3. Zakłady przemysłu stoczniowego

Zakład G (Szczecińska Stocznia Remontowa Gryfia S.A.)

Na terenie stoczni remontowej G, zlokalizowanej na wyspie Ostrów Brodowski, występują gleby lekkie, o składzie granulometrycznym piasku luźnego, które w jednej z części wyspy (tzw. górnej) znajdują się na warstwie gytii węglanowej (tab. 10).

Występowanie powierzchniowego poziomu organicznego stwierdzono w glebie na terenie tzw. Dolnej Wyspy Okrętowej (odwiert G III), mniej zabudowanej, z dużym udziałem powierzchni biologicznie czynnej porośniętej darnią i zaroślami. Zarówno w poziomie organicznym, jak i w znajdującym się pod nim murszu stwierdzono wysoką zawartość węgla organicznego (10,5–50,2%), która zmniejsza się wraz z głębokością, w przeciwieństwie do zwiększającej się wraz z głębokością zawartości węglanu wapnia i pH. Mimo tych zmian w całym profilu utrzymuje się odczyn zasadowy.

Na terenie Górnej Wyspy Okrętowej, o silnie rozbudowanej infrastrukturze stoczniowej, występują gleby mineralne o składzie granulometrycznym piasku luźnego (odwierty G I i G II). Mogą one pochodzić z nasypu wykonanego podczas odbudowy wyspy po zniszczeniach wojennych. Pod warstwą piasku luźnego, na głębokości 150 cm, występuje poziom gytii węglanowej z dodatkiem namułów mineralnych, charakteryzujący się zawartością węgla

organicznego wynoszącą 2,5–9% i węglanu wapnia – 20–80% (tab. 10). Wysoka zawartość węglanów koreluje w tym poziomie gleby z wysokim pH. W poziomie gytyi węglanowej stwierdzono wysoką konduktywność (maksymalnie $7320 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), wielokrotnie wyższą od stwierdzonej w wyżej położonych warstwach piasku luźnego (od kilkudziesięciu do kilkuset $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Tabela 10. Podstawowe właściwości gleb z terenu zakładu G

Głębokość [cm]	Poziom	C_{org}	N_{og}	CaCO_3	pH w H_2O	pH w KCl	EC	Grupa granulometryczna
		%					$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	
Odwiert G I – Górna Wyspa Okrętowa; w sąsiedztwie wieży peryskopowej przy Nabrzeżu Krakowskim								
0–5	A	3,74	0,08	4,9	7,9	7,8	67	pl
5–20		5,62	0,10	2,2	8,1	7,6	55	pl
20–50	C1	3,33	0,06	1,2	8,2	7,8	51	pl
50–70		2,11	0,04	0,5	8,1	7,9	60	pl
70–90		1,70	0,04	0,6	8,1	7,9	74	pl
90–110	C2	13,76	0,20	4,1	7,6	7,7	467	pl
Odwiert G II – Górna Wyspa Okrętowa; przy halach i magazynach zakładowych								
0–10	A	0,87	0,04	1,7	8,0	7,7	45	pl
10–30		0,25	0,01	0,5	8,3	8,1	36	pl
30–50	C1	0,25	0,01	0,5	8,5	8,2	40	pl
50–70		0,40	0,02	0,5	8,5	8,2	36	pl
70–90		0,25	0,01	0,9	8,5	8,0	35	pl
90–110		0,39	0,02	0,4	8,4	8,0	41	pl
110–130	C2	0,69	0,02	0,8	8,0	8,1	370	pl
130–150		2,59	0,06	6,0	8,8	9,0	483	pl
150–170	2L1m	4,55	0,03	63,3	12,2	12,5	6923	–
170–210		5,24	0,04	79,4	12,3	12,5	7320	–
210–220	2L2m	8,73	0,29	24,0	12,2	12,1	5415	–
220–250		2,49	0,05	19,3	12,2	12,4	5908	–
250–270		3,82	0,10	19,5	12,1	12,3	4782	–
270–300	2L3m	3,99	0,15	16,6	12,2	12,3	6908	–
Odwiert G III – Dolna Wyspa Okrętowa; nieużytek na wyspie Ostrów Brodowski – wcześniej miejsce magazynowania odpadów								
0–10	O	35,2	0,54	0,9	7,4	7,2	597	–
10–30		23,1	0,40	0,5	7,5	7,4	505	–
30–50	Au	18,2	0,31	2,6	7,8	7,7	421	pl
50–70		10,5	0,20	2,7	8,0	7,8	388	pl
70–90	C	5,3	0,12	2,8	8,1	8,0	365	pl
90–110		4,4	0,09	2,9	8,2	8,1	306	pl
110–130		4,8	0,10	3,0	8,1	8,1	247	pl
130–150		4,9	0,09	2,9	8,2	8,1	240	pl
150–170		4,5	0,09	2,8	8,3	8,2	207	pl
170–190		4,4	0,09	2,8	8,4	8,2	198	pl

Zakład N (Stocznia Szczecińska Nowa Sp. z o.o.)

Gleby z terenu stoczni N tworzą piaski słabogliniaste i piaski luźne, w zdecydowanej większości zasadowe (tab. 11). Przewodnictwo elektryczne jest niskie, z wyjątkiem wysokiej i rosnącej wraz z głębokością konduktywności w glebach z odwiertu N II, w poziomie C2 (maksymalnie $1226 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Jest to poziom, w którym równocześnie zmniejsza się zawartość węglanu wapnia, obniża pH, ale wzrasta zawartość węgla organicznego i azotu ogólnego.

Wysoką konduktywność stwierdzono też na głębokości 40–60 cm w odwiercie N IV ($1345 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Można przypuszczać, że na istniejące warstwy piasku luźnego naniesiono tutaj warstwę piasku słabogliniastego z innego miejsca.

Tabela 11. Podstawowe właściwości gleb z terenu zakładu N

Głębokość [cm]	Poziom	C _{org}	N _{og}	CaCO ₃	pH w H ₂ O	pH w KCl	EC	Grupa granulometryczna
		%					$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	
Odziew N I – w pobliżu pochylni Odra Nowa								
0–20	Aua	6,6	0,23	0,7	7,8	7,4	86	ps
20–40		4,5	0,13	2,2	8,0	7,6	77	ps
40–60	Au	4,1	0,11	2,5	8,0	7,7	98	ps
Odziew N II – zieleniec w pobliżu stołówki								
0–20	Aua	6,4	0,29	5,3	7,9	7,5	100	ps
20–40	Au	13,9	0,27	6,6	8,0	7,6	145	ps
40–60		11,7	0,24	1,7	8,0	7,6	135	ps
60–80	C1	2,0	0,04	0,6	8,5	8,0	65	pl
80–100		0,4	0,01	1,1	8,6	8,4	79	pl
100–130		0,6	0,02	0,6	8,3	8,2	70	pl
130–170	C2	2,8	0,08	2,1	7,8	7,7	370	pl
170–200		2,1	0,07	1,4	7,6	7,7	642	pl
200–220		2,0	0,07	1,8	7,6	7,7	545	pl
220–240		1,8	0,06	1,3	7,6	7,7	396	pl
240–280		2,9	0,10	1,4	7,4	7,6	911	pl
280–320		8,1	0,55	1,4	6,9	6,8	1226	pl
Odziew N III – w pobliżu pochylni Wulkan								
0–20	A	2,8	0,06	1,1	8,2	7,8	85	pl
20–40		2,0	0,04	3,4	8,3	8,0	73	pl
40–60	C	1,6	0,03	3,8	8,4	8,1	70	pl
60–80		1,6	0,03	4,4	8,3	8,2	64	pl
Odziew N IV – w pobliżu budynku zarządu stoczni								
0–20	A1u	6,3	0,35	3,2	7,0	6,6	136	ps
20–40	A2u	9,1	0,51	2,2	7,6	7,3	499	pl
40–60		7,9	0,29	3,7	7,5	7,5	1345	pl
Odziew N V – w pobliżu magazynu nr 301								
0–20	Au	11,6	0,37	1,5	7,3	6,9	191	pl
20–40		3,3	0,10	2,6	8,1	7,7	122	pl
40–60	Aua	2,2	0,06	3,1	8,3	8,0	88	pl
60–80		3,8	0,11	4,8	8,0	7,7	134	pl

4.1.4. Zakłady przemysłu metalowego

Zakład R (Remor S.A. w Reczu)

Gleby badanego zakładu (R) tworzą utwory w postaci pyłu gliniastego oraz gliny piaszczystej, piasku słabogliniastego i piasku luźnego (tab. 12–13). Gleby te są alkaliczne, tylko w jednym z odwiertów (R II) w warstwie powierzchniowej porośniętej darnią stwierdzono odczyn obojętny. Między glebami z powierzchni biologicznie czynnych (odwierty R I–R III) i przykrytych (odwierty R IV–R VI) stwierdzono wyraźne różnice w wartościach pH, zwłaszcza w poziomach powierzchniowych; różnice sięgają nawet dwóch jednostek (tab. 12, 13).

Tabela 12. Podstawowe właściwości gleb z terenu zakładu R (odwierty zewnętrzne I–III, powierzchnie biologicznie czynne)

Głębokość [cm]	Poziom	C _{org}	N _{og}	CaCO ₃	pH w H ₂ O	pH w KCl	EC	Grupa granulometryczna
		%					μS · cm ⁻¹	
Odwiert R I – zieleniec zakładowy przy galwanizerni								
0–10	A	0,39	0,01	0,4	7,7	7,4	86	pg
10–40		0,26	0,01	3,3	8,2	8,0	116	pg
40–70		0,31	0,02	3,6	8,6	8,1	83	pg
70–90	C1	0,55	0,02	1,6	8,5	8,0	82	pg
90–120		0,20	0,02	3,1	8,6	8,1	71	pg
120–140		0,33	0,02	3,4	7,8	7,7	616	pg
140–180	C2	0,39	0,02	26,9	8,2	8,2	333	pyg
180–200		0,21	0,02	11,4	8,3	7,9	196	pyg
200–240	Gc	0,90	0,07	1,1	7,8	7,5	281	pyg
240–270		0,34	0,03	1,2	8,0	7,6	185	pyg
270–310		10,0	0,57	18,9	8,3	7,8	190	pyg
Odwiert R II – zieleniec zakładowy przy galwanizerni								
0–10	A1	0,80	0,01	0,8	7,0	6,7	153	pl
10–30	A2	0,54	0,01	1,5	7,7	7,5	136	ps
30–50	C1	0,57	0,02	4,6	8,3	8,1	268	gp
50–70		0,53	0,02	3,7	8,7	8,4	317	gp
70–100	C2	0,07	0,02	0,0	8,3	8,1	275	pyg
100–150		0,02	0,01	0,0	8,6	8,0	103	pyg
150–200	C3	0,02	0,01	0,0	8,5	7,9	44	pl
200–230		0,41	0,01	0,1	8,5	7,7	46	pl
230–300		0,87	0,01	0,1	8,6	8,1	65	pl
Odwiert R III – zieleniec zakładowy przy galwanizerni								
0–10	A	0,76	0,01	4,2	8,2	7,8	91	ps
10–30		0,64	0,01	2,0	8,4	8,0	104	ps
30–60	C1	0,80	0,01	7,4	8,8	8,3	85	pyg
60–90		0,98	0,01	5,9	8,9	8,5	66	pyg
90–110		1,25	0,12	5,5	9,0	8,2	73	pyg
110–140	C2	0,93	0,06	6,2	8,9	8,4	70	pyg
140–170		0,31	0,10	4,7	9,1	8,9	56	pl
170–200		0,60	0,04	10,6	8,7	8,4	468	gp
200–250	C3	0,54	0,02	12,6	8,6	8,2	211	gp

Gleby z powierzchni biologicznie czynnych na terenie zakładu wyrobów metalowych (odwierty R I–R III) charakteryzuje zasadniczo niższa zawartość węgla organicznego niż gleby przykryte na terenie tego zakładu (odwierty R IV–R VI). Wyjątek stanowi najgłębiej położona warstwa (270–310 cm) w odwiercie R I, gdzie uziarnieniu pyłu gliniastego towarzyszy silnie rozłożona materia organiczna w postaci mułu (10% C_{org}), o wysokiej zawartości węgla wapnia (19%). Konduktywność tych gleb jest niska, sporadycznie osiąga poziom charakterystyczny dla gleb przykrytych z terenu tego zakładu (300–600 μS · cm⁻¹), zwłaszcza dla gleby o uziarnieniu pyłu gliniastego i gliny piaszczystej (tab. 12).

Tabela 13. Podstawowe właściwości gleb z terenu zakładu R (odwierty wewnętrzne IV–VI, gleby przykryte)

Głębokość [cm]	Poziom	C _{org}	N _{og}	CaCO ₃	pH w H ₂ O	pH w KCl	EC	Grupa granulometryczna
		%					μS · cm ⁻¹	
Odwiert R IV – pod posadzką betonową w chromowni								
0–10	Ca	3,21	0,03	2,9	9,6	9,6	287	pl
10–30		1,90	0,04	1,1	9,2	9,2	238	pl
30–60		2,28	0,15	1,3	8,5	8,5	262	pl
60–90	C	2,13	0,13	3,5	8,3	8,2	485	pyg
90–120		3,27	0,06	0,7	8,2	8,1	426	pyg
120–150		4,00	0,27	1,9	8,0	7,9	519	pyg
150–180		1,74	0,10	2,5	8,2	8,1	558	pyg
180–210	C	0,95	0,03	0,9	8,3	8,2	381	pyg
210–240		0,53	0,03	0,2	7,9	7,8	609	pl
240–270	C	0,09	0,01	0,2	8,2	8,2	513	pl
270–300	Gc	0,10	0,01	18,0	7,6	7,6	2008	pyg
Odwiert R V – pod posadzką betonową w nikłowni								
0–10	Ca	2,55	0,10	5,5	9,0	9,0	1344	pl
10–30		1,25	0,07	4,3	8,6	8,5	1115	pl
30–60		1,15	0,02	3,7	8,2	8,1	932	pyg
60–90	C	0,85	0,01	3,2	8,2	8,0	731	pyg
90–120		0,86	0,01	0,1	7,9	7,5	723	pyg
120–150		0,87	0,01	0,1	7,6	7,2	621	pyg
150–180		0,63	0,01	0,1	7,6	7,5	657	pyg
180–210		1,35	0,02	3,2	8,3	8,1	856	pyg
210–240		1,63	0,02	8,7	8,3	8,1	964	pyg
Odwiert R VI – pod posadzką betonową w cynkowni								
0–10	Ca	0,05	0,01	5,4	9,8	9,0	519	pl
10–30	C	0,05	0,01	4,6	9,2	8,7	322	pyg
30–60		0,08	0,01	6,0	9,1	8,5	384	pyg

W glebach przykrytych (odwierty R IV–R VI) występuje warstwa podsypki piaskowej, o składzie granulometrycznym piasku luźnego, o różnej miąższości (10–60 cm), umieszczona pod wylewką betonową galwanizerni (tab. 13). Jest to warstwa o odczynie zasadowym, z ilością węgla wapnia dochodzącą do kilku procent i ze zróżnicowaną zawartością węgla organicznego (0,05–3,21%). Pod tą warstwą występuje poziom skały macierzystej o uziarnieniu pyłu gliniastego, również o odczynie zasadowym. Konduktywność (EC) gleb jest bardzo zróżnicowana. Najwyższą konduktywność (2008 μS · cm⁻¹) stwierdzono w najgłębszej warstwie (270–300 cm) w glebach z odwiertu R IV, wykonanego w chromowni, gdzie występuje poziom skały macierzystej o uziarnieniu pyłu gliniastego przewarstwionego wstawkami mułu organicznego. Wysokie przewodnictwo elektryczne stwierdzono także w warstwie podsypki piaskowej w odwiercie R V, wykonanym w nikłowni (tab. 13).

Zakład Z (Tele-Fonika Kable Oddział Szczecin)

Na terenie neutralizatorni zużytego kwasu siarkowego, w obrębie niecek neutralizacyjnych zakładu Z, występują ekranosole – gleby przykryte warstwą płyt chodnikowych o grubości 7 cm (odwiert Z I). Pod płytami znajduje się 12-centymetrowa warstwa antropogeniczna utworzona z piasku luźnego, o niższej zawartości węgla organicznego i azotu ogólnego

oraz wyższej zawartości węgla wapnia niż znajdujące się pod nią warstwy gruntu mineralnego (tab. 14). Warstwa antropogeniczna ma odczyn zasadowy, pod nią znajduje się poziom mineralny o odczynie obojętnym, następnie znów poziom o odczynie zasadowym. Konduktywność jest bardzo niska, przy czym zmniejsza się wraz z głębokością.

Tabela 14. Podstawowe właściwości gleb z terenu zakładu Z

Głębokość [cm]	Poziom	C _{org}	N _{og}	CaCO ₃	pH w H ₂ O	pH w KCl	EC μS · cm ⁻¹	Grupa granulometryczna
		%						
Odwierc Z I – niecka neutralizatorni zużytego kwasu siarkowego po zdjęciu płyt chodnikowych								
0–12	Ca	0,39	0,02	1,7	8,6	8,0	64	pl
12–25	Aa	1,28	0,06	0,8	7,7	7,3	56	pl
25–40		1,23	0,06	0,2	7,9	7,0	47	pl
40–50		0,95	0,05	0,4	7,4	6,9	49	pl
50–70		0,24	0,02	0,0	7,8	7,1	46	pl
70–90	C	0,58	0,03	0,0	7,6	7,0	50	pl
90–100		0,20	0,02	0,0	7,3	6,9	67	pl
100–120		0,06	0,01	0,0	7,5	7,0	29	pl
120–150		0,02	0,01	0,0	7,5	6,9	24	pl
150–200		0,11	0,01	0,0	7,8	7,0	26	pl
200–250		0,05	0,01	0,0	7,4	7,2	28	pl
250–300		0,09	0,02	0,0	7,7	7,3	26	pl
Odwierc Z II – teren leśny w sąsiedztwie neutralizatorni								
0–2	O	20	0,87	0,0	7,3	6,4	236	–
2–10	Aa	6,92	0,16	0,0	7,6	6,7	99	pl
10–25	ABva	2,13	0,05	0,4	8,5	8,1	109	pl
25–55		1,09	0,02	2,6	9,0	8,7	80	pl
55–65	Bva	1,12	0,03	2,9	9,0	8,5	82	pl
65–105		2,07	0,05	0,9	8,6	8,3	102	pl
105–135	Bv	1,42	0,04	0,9	8,7	8,2	106	pl
135–165	C	1,56	0,04	0,9	8,7	8,3	94	pl
165–195		0,59	0,02	0,2	8,5	8,3	74	pl
195–225		0,64	0,02	0,3	8,7	8,4	82	pl
225–250		0,42	0,02	0,2	8,6	8,4	72	pl
250–280		0,32	0,01	0,1	8,6	8,4	63	pl
280–300		0,30	0,01	0,1	8,9	8,5	67	pl
300–310		0,23	0,01	0,1	8,9	8,4	63	pl
Odwierc Z III – teren leśny w sąsiedztwie neutralizatorni (na wyniesieniu)								
0–2	O	23	1,44	0,53	6,4	5,2	126	–
2–5	OEsa	2,4	0,08	3,6	8,1	7,6	125	pl
5–15	Bsha	4,6	0,11	15	8,6	8,1	226	pl
15–25		1,1	0,02	1,7	8,8	8,2	85	pl
25–35		1,5	0,04	1,9	9,2	8,6	118	pl
35–60	Bsh	3,1	0,07	1,1	9,2	8,3	135	pl
65–90		1,8	0,05	0,25	8,7	7,5	203	pl
90–110	C	0,62	0,03	0,13	8,5	7,2	156	pl
110–140		0,37	0,02	0,13	8,3	7,5	106	pl
140–170		0,26	0,02	0,08	8,0	7,6	70	pl
170–200		0,08	0,01	0,08	7,8	6,9	29	pl
200–230		0,15	0,01	0,08	8,2	7,6	39	pl
230–260		0,56	0,02	0,17	8,7	8,1	60	pl
260–290		0,69	0,01	0,21	8,8	8,4	91	pl
290–300		0,24	0,01	0,04	8,7	8,2	60	pl

Gleby znajdujące się w otoczeniu niecek neutralizacyjnych zakładu Z (odwierty Z II i Z III) mają poziom organiczny wykształcony na skutek zalesienia. Pod poziomem organicznym znajdują się gleby mineralne o składzie granulometrycznym piasku luźnego w całym profilu. Odczyn w poziomie próchnicy nadkładowej jest lekko kwaśny, w warstwach głębszych – obojętny i zasadowy. Konduktywność gleb z otoczenia niecek neutralizacyjnych jest wyższa niż w glebie pobranej z samej niecki. Także pH w głębszych częściach profilu jest wyższe niż stwierdzone w glebie przykrytej (odwiert Z I). Wiąże się to z obecnością węglanu wapnia, który w glebie przykrytej występuje tylko do warstwy 50 cm, a w glebach odkrytych – zasadniczo w całym profilu.

4.2. Zróżnicowanie zawartości metali w glebach na terenie badanych zakładów

Zawartość badanych metali ciężkich, określona w próbkach gleb z terenów analizowanych zakładów jest bardzo zróżnicowana, na co wskazuje wysoka wartość współczynnika zmienności (tab. 15). Współczynnik zmienności mieści się w zakresie 127% (Cd)–487% (Cu). Rozpiętość zawartości metali w glebach jest bardzo duża, zwłaszcza w przypadku miedzi, niklu, ołowiu i chromu. W badanych próbkach glebowych stwierdzono umiarkowaną prawostronną asymetrię rozkładu zawartości metali.

Tabela 15. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w badanych glebach

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	22	1,6	449	34	0,30	70	123	185
Odchylenie standardowe	51	2,1	2129	90	0,99	279	242	327
Mediana	12,5	1,1	26	11	0,07	7,9	17	58
Minimum	0,05	0,10	0,50	0,05	0,0011	0,051	0,052	3,8
Maksimum	673	19	19 985	1184	11	2482	1832	2257
Współczynnik zmienności [%]	232	127	474	260	326	400	197	177
Współczynnik skośności	0,41	0,58	0,21	0,42	0,31	0,32	0,43	0,21

4.2.1. Zakłady przemysłu spożywczego

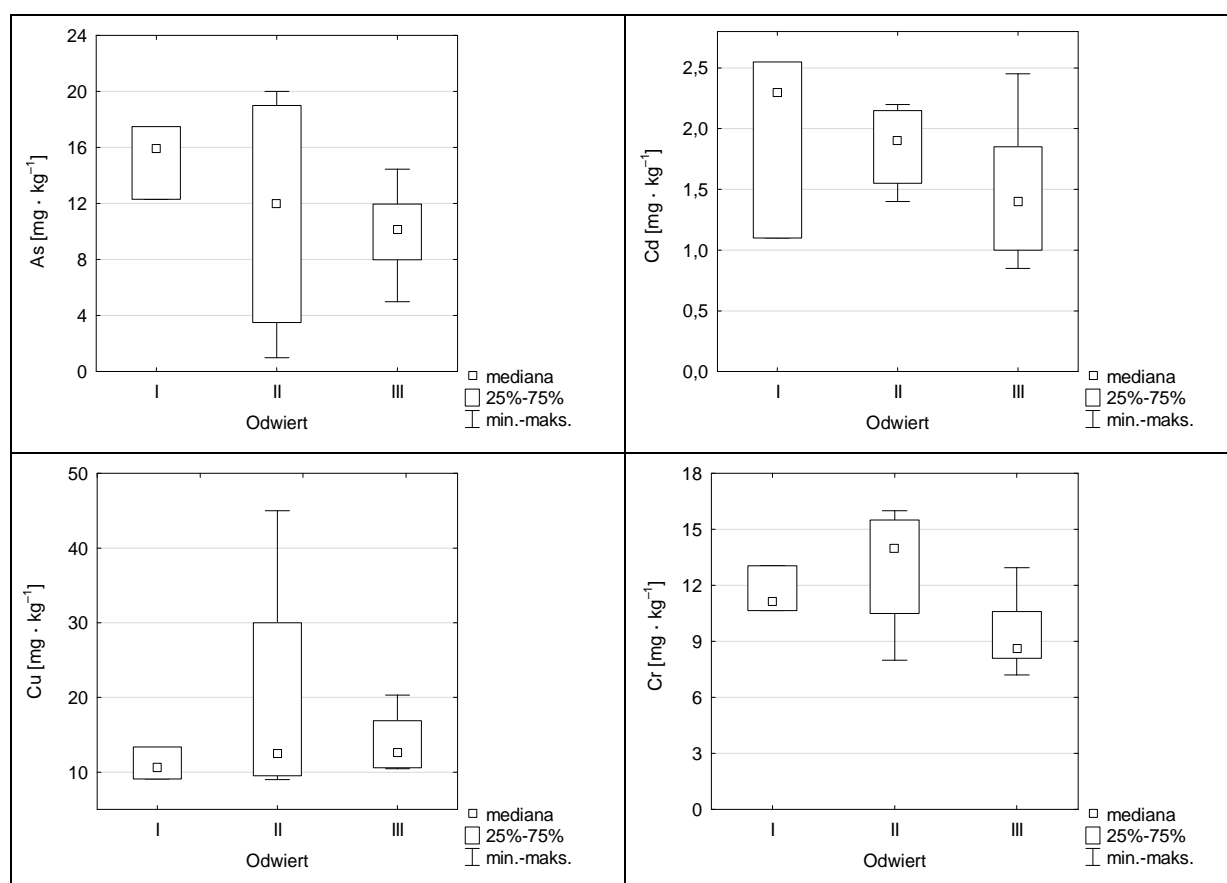
Zakład B (Browar Bosman Szczecin)

Na terenie browaru B zróżnicowanie zawartości metali w glebach, wyrażone współczynnikiem zmienności, mieści się w zakresie 26% (Cr)–66% (Ni) – tab. 16. Maksymalna zawartość badanych metali w glebach nie przekracza 20-krotności zawartości minimalnej (największa rozpiętość zawartości dotyczy arsenu). Rozkład próbek glebowych o różnej zawartości kadmu jest bliski normalnemu, a arsenu i rtęci – umiarkowanie lewostronnie asymetryczny. W przypadku zawartości pozostałych badanych metali w glebach stwierdzono asymetrię prawostronną, która w przypadku chromu i ołowiu jest umiarkowana, a w przypadku miedzi, niklu i cynku – silna.

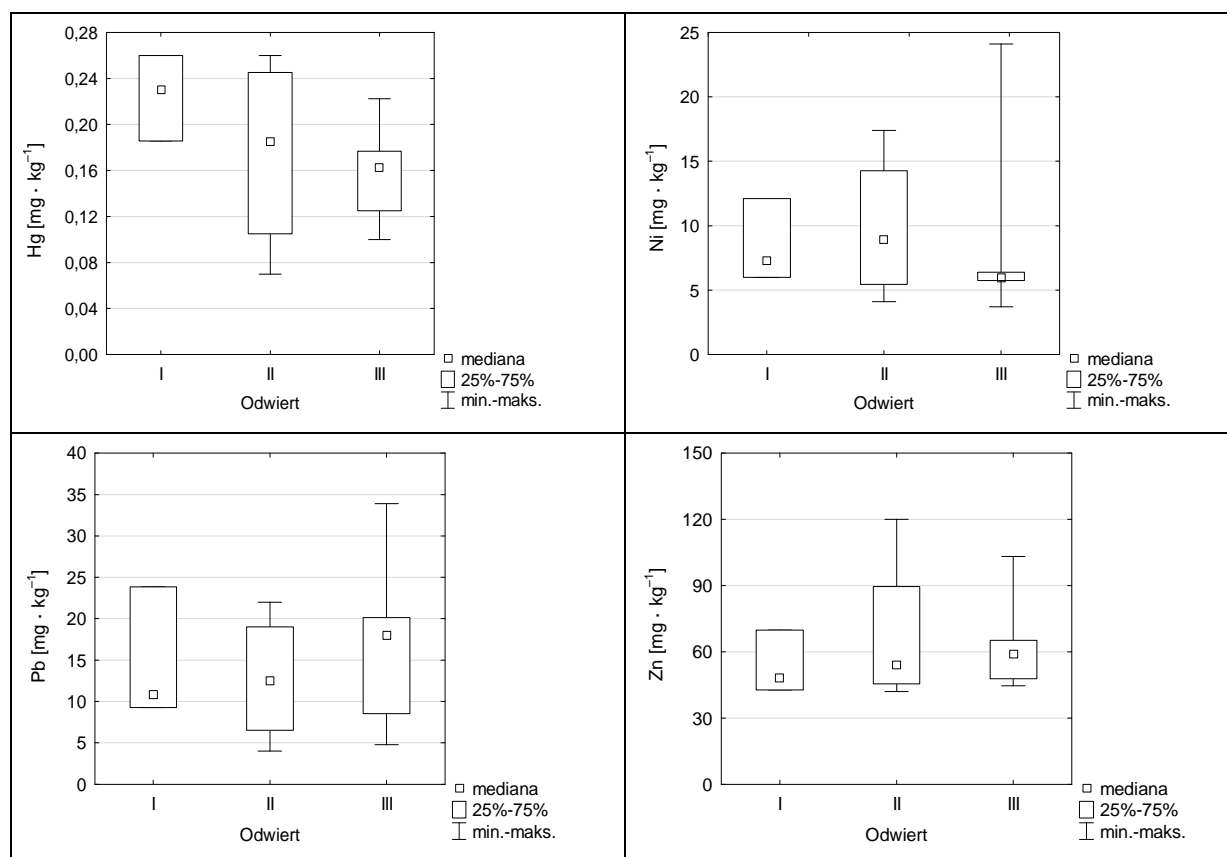
Tabela 16. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu B

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	12	1,7	15	11	0,18	9,0	15	62
Odchylenie standardowe	5,6	0,58	9,6	2,8	0,06	5,9	8,6	24
Mediana	12	1,7	12	11	0,18	6,4	16	62
Minimum	1,0	0,85	9,0	7,2	0,07	3,7	4,0	42
Maksimum	20	2,5	45	16	0,34	24	34	120
Współczynnik zmienności [%]	49	34	64	26	34	66	56	38
Współczynnik skośności	-0,31	-0,051	2,9	0,35	-0,31	1,8	0,72	1,7

W próbkach pobranych z poszczególnych odwiertów (reprezentujących wyróżnione warstwy) zawartość badanych metali jest zróżnicowana (rys. 16). Największą rozpiętość zawartości arsenu, miedzi, chromu, rtęci i cynku stwierdzono w próbkach glebowych pochodzących z odwiertu B II (w sąsiedztwie rozlewni). Zawartość kadmu ma najszerszy zakres w próbkach z odwiertu B I (przy gorzelnii), natomiast zawartość niklu i ołowiu jest najbardziej zróżnicowana w próbkach z odwiertu B III (przy magazynie wyrobów gotowych).



Rys. 16. Zróżnicowanie zawartości badanych metali w próbkach gleb z poszczególnych odwiertów na terenie zakładu B



Rys. 16. Zróżnicowanie zawartości badanych metali w próbkach gleb z poszczególnych odwiertów na terenie zakładu B (cd.)

W próbkach pobranych z odwiertu B III (przy magazynie wyrobów gotowych) stwierdzono duże zróżnicowanie zawartości badanych metali między warstwami gleb, szczególnie niklu i ołowiu (tab. 17). Średnia zawartość badanych metali jest zbliżona do ich mediany. Najwyższy współczynnik zmienności (88%) stwierdzono w przypadku zawartości niklu. Zawartość cynku i niklu, w mniejszym stopniu także chromu, w badanych próbkach charakteryzuje silna asymetria prawostronna. Rozkład zawartości pozostałych badanych metali, z wyjątkiem arsenu, jest umiarkowanie prawostronnie asymetryczny. Tylko rozkład zawartości arsenu jest lewostronnie asymetryczny.

Tabela 17. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu B (odwiert B III)

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	9,9	1,5	14	9,3	0,16	8,6	17,2	63,1
Odchylenie standardowe	3,3	0,61	3,9	2,1	0,043	7,6	10	21
Mediana	10	1,4	13	8,6	0,16	6,0	18,0	58,9
Minimum	5,0	0,85	10	7,2	0,10	3,7	4,8	44,6
Maksimum	14	2,5	20	13	0,22	24	34	103
Współczynnik zmienności [%]	33	41	28,00	23	27	88	59	33
Współczynnik skośności	-0,25	0,68	0,98	1,1	0,16	2,4	0,58	1,7

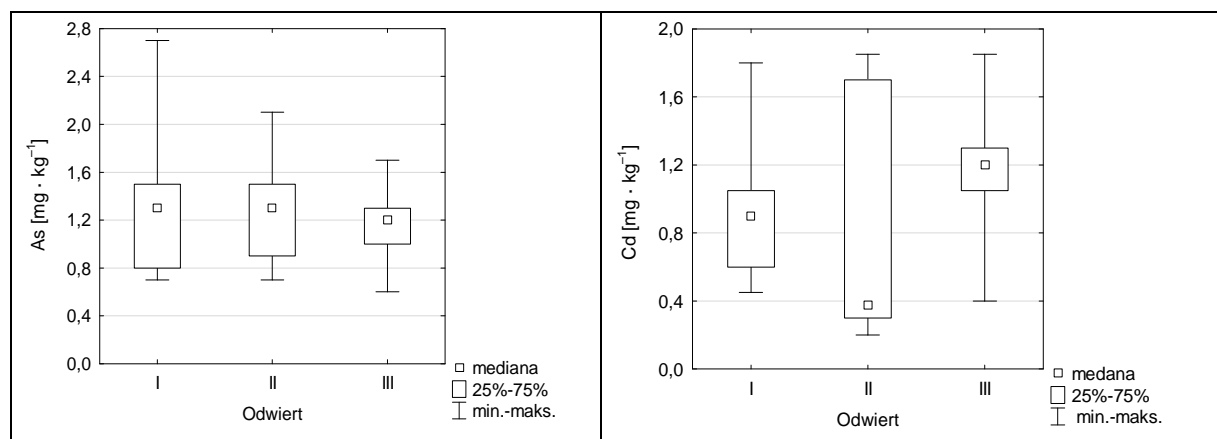
Zakład C (Cukrownia Gryfice)

Zróżnicowanie zawartości metali w glebach z terenu cukrowni C, mierzone wartością współczynnika zmienności, mieści się w zakresie 38% (As)–113% (Cr); tylko dla zawartości chromu jest większe od 100% (tab. 18). Zawartość wszystkich badanych metali charakteryzuje rozkład prawostronnie asymetryczny, przy czym w przypadku arsenu jest to asymetria silna, a w przypadku pozostałych badanych metali – umiarkowana.

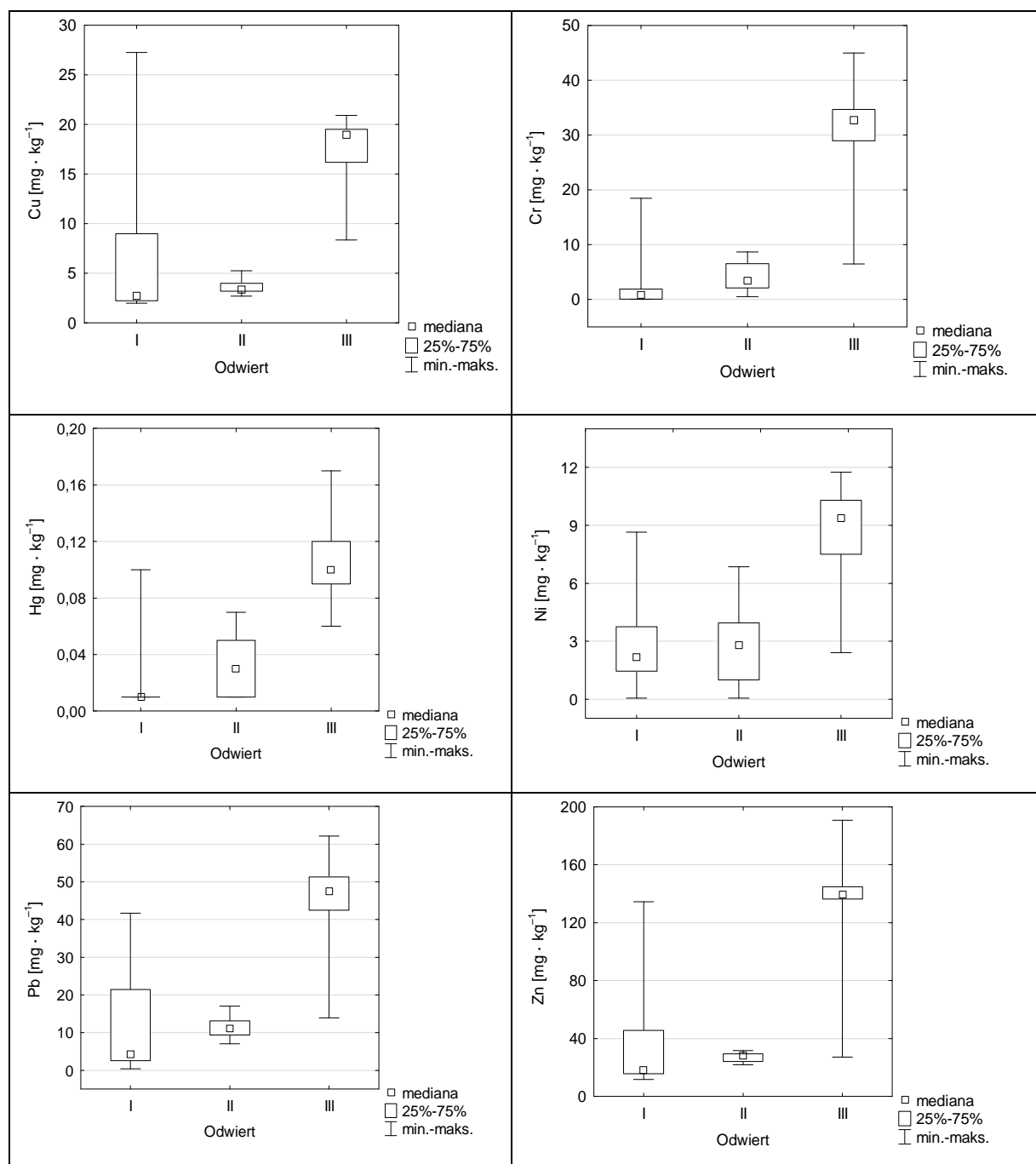
Tabela 18. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu C

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	1,3	0,99	9,7	13	0,051	4,9	23	66
Odchylenie standardowe	0,5	0,48	8,1	14,3	0,043	3,5	20	57
Mediana	1,3	1,0	4,3	5,3	0,042	3,8	13	29
Minimum	0,60	0,20	2,0	0,05	0,011	0,05	0,40	12
Maksimum	2,7	1,8	27	45	0,20	12	62	191
Współczynnik zmienności [%]	38	49	83	113	84	72	85	86
Współczynnik skośności	1,2	0,11	0,63	0,81	0,62	0,45	0,51	0,73

Zawartość badanych metali w próbkach glebowych, pochodzących z poszczególnych odwiertów, jest zróżnicowana (rys. 17). Największą rozpiętością zawartości arsenu i miedzi charakteryzują się próbki pochodzące z odwiertu C I (z pola irygacyjnego). Jeśli chodzi o pozostałe badane metale, z wyjątkiem kadmu, największą rozpiętość ich zawartości stwierdzono w próbkach z odwiertu C III (z obwałowania zbiornika spławiakowego). Zawartość kadmu natomiast jest najbardziej zróżnicowana w próbkach pobranych z odwiertu C II wykonanego w dnie zbiornika spławiakowego.



Rys. 17. Zróżnicowanie zawartości badanych metali w próbkach gleb z poszczególnych odwiertów na terenie zakładu C



Rys. 17. Zróżnicowanie zawartości badanych metali w próbkach gleb z poszczególnych odwiertów na terenie zakładu C (cd.)

Specyfika odwiertu C III (obwałowanie zbiornika spławiakowego), wybranego do szczegółowej analizy, wskazuje na lewostronną asymetrię rozkładu zawartości badanych metali w pobranych próbkach, z wyjątkiem zawartości rtęci o umiarkowanej asymetrii prawostronnej (tab. 19). Zawartość średnia badanych metali i ich mediana są bardzo zbliżone (mediana jest równa lub wyższa od zawartości średniej), a współczynnik zmienności przyjmuje wartości w stosunkowo niewielkim zakresie 18% (Cu)–29% (Cd).

Tabela 19. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu C z wybranego odwiertu C III

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	1,2	1,2	18	31	0,10	8,7	46	134
Odchylenie standardowe	0,31	0,34	3,3	8,3	0,028	2,2	11	35
Mediana	1,2	1,2	19	33	0,10	9,3	47	139
Minimum	0,60	0,40	8,3	6,5	0,060	2,4	14	27
Maksimum	1,7	1,8	21	45	0,17	12	62	191
Współczynnik zmienności [%]	26	29	18	27	28	26	24	26
Współczynnik skośności	-0,27	-0,27	-1,7	-1,5	0,38	-1,3	-1,6	-1,8

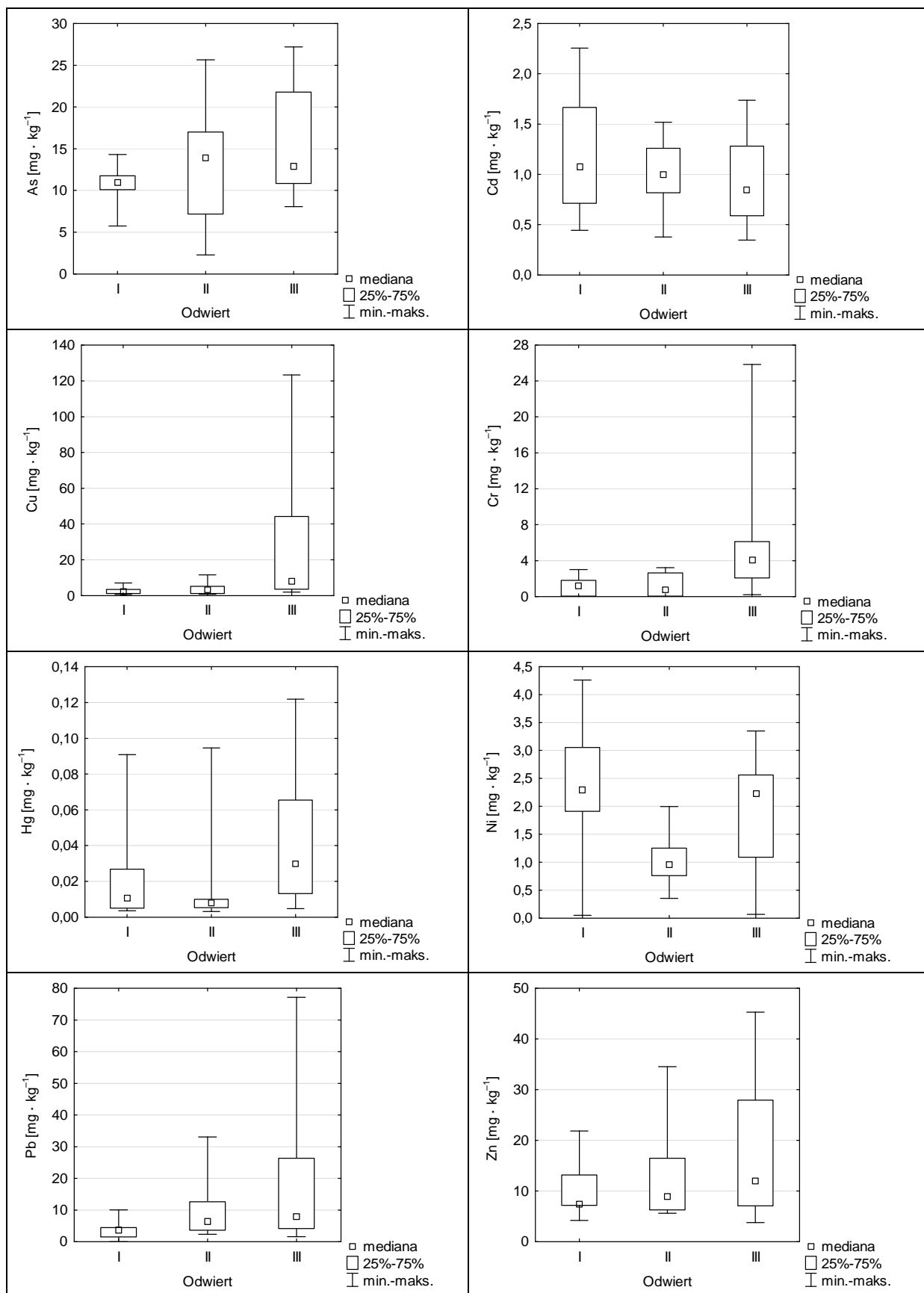
Zakład D (Drobimex Sp. z o.o. w Szczecinie)

Cztery z ośmiu badanych metali (Cu, Cr, Hg, Pb) charakteryzuje duża zmienność zawartości; szczególnie duża dotyczy miedzi (216%). Mniejsze od 100% wartości współczynnika zmienności stwierdzono w przypadku zawartości arsenu, kadmu, niklu i cynku (tab. 20). Mediana zawartości badanych metali jest niższa lub równa ich zawartości średniej. W przypadku wszystkich badanych metali stwierdzono prawostronną asymetrię, która dla zawartości chromu, miedzi, ołowiu, rtęci i cynku jest silna, a dla pozostałych metali: niklu, kadmu i arsenu – umiarkowana.

Tabela 20. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu D

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	14	1,0	13	3,0	0,03	1,7	11	14
Odchylenie standardowe	6,0	0,47	28	4,6	0,03	1,1	16	11
Mediana	12	0,94	3,6	1,8	0,11	1,7	4,6	9,9
Minimum	2,3	0,35	0,62	0,051	0,0061	0,051	0,05	3,8
Maksimum	27	2,3	123	26	0,12	4,3	77	45
Współczynnik zmienności [%]	44	45	216	155	108	63	144	74
Współczynnik skośności	0,82	0,63	3,2	3,5	1,3	0,21	2,8	1,3

W glebach z poszczególnych odwiertów stwierdzono zróżnicowaną zawartość badanych metali (rys. 18). W przypadku miedzi, chromu, rtęci, ołowiu i cynku największą rozpiętość zawartości stwierdzono w odwiercie D III (w sąsiedztwie zakładowej maszynowni). Zwraca uwagę duża rozpiętość zawartości arsenu, zwłaszcza w próbkach pobranych z odwiertu D II (w pobliżu oczyszczalni ścieków). Próbki pobrane z odwiertu D I (w pobliżu ubojni drobiu) charakteryzuje stosunkowo duża rozpiętość zawartości kadmu i niklu.



Rys. 18. Zróżnicowanie zawartości badanych metali w próbkach gleb z poszczególnych odwiertów na terenie zakładu D

W próbkach glebowych pobranych z odwiertu D III (w pobliżu zakładowej maszynowni) największe profilowe zróżnicowanie zawartości wśród badanych metali dotyczy miedzi (142%), a najmniejsze – arsenu (42%) – tab. 21. Zakres zawartości miedzi jest bardzo duży; maksymalna zawartość tego metalu wynosi $142 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, co stanowi 15-krotność mediany.

Tabela 21. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu D (odwiert D III)

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	16	0,94	29	5,9	0,040	1,9	18	18
Odchylenie standardowe	6,7	0,45	42	6,4	0,034	1,0	23	13
Mediana	12,9	0,85	8,0	4,1	0,030	2,2	7,9	12
Minimum	8,1	0,35	1,9	0,22	0,0048	0,067	1,6	3,8
Maksimum	27	1,7	123	26	0,12	3,3	77	45
Współczynnik zmienności [%]	42	48	142	109	86	52	127	75
Współczynnik skośności	0,59	0,69	1,7	2,2	1,1	-0,47	1,7	0,81

4.2.2. Zakład przemysłu chemicznego

Zakład F (Fosfan S.A. w Szczecinie)

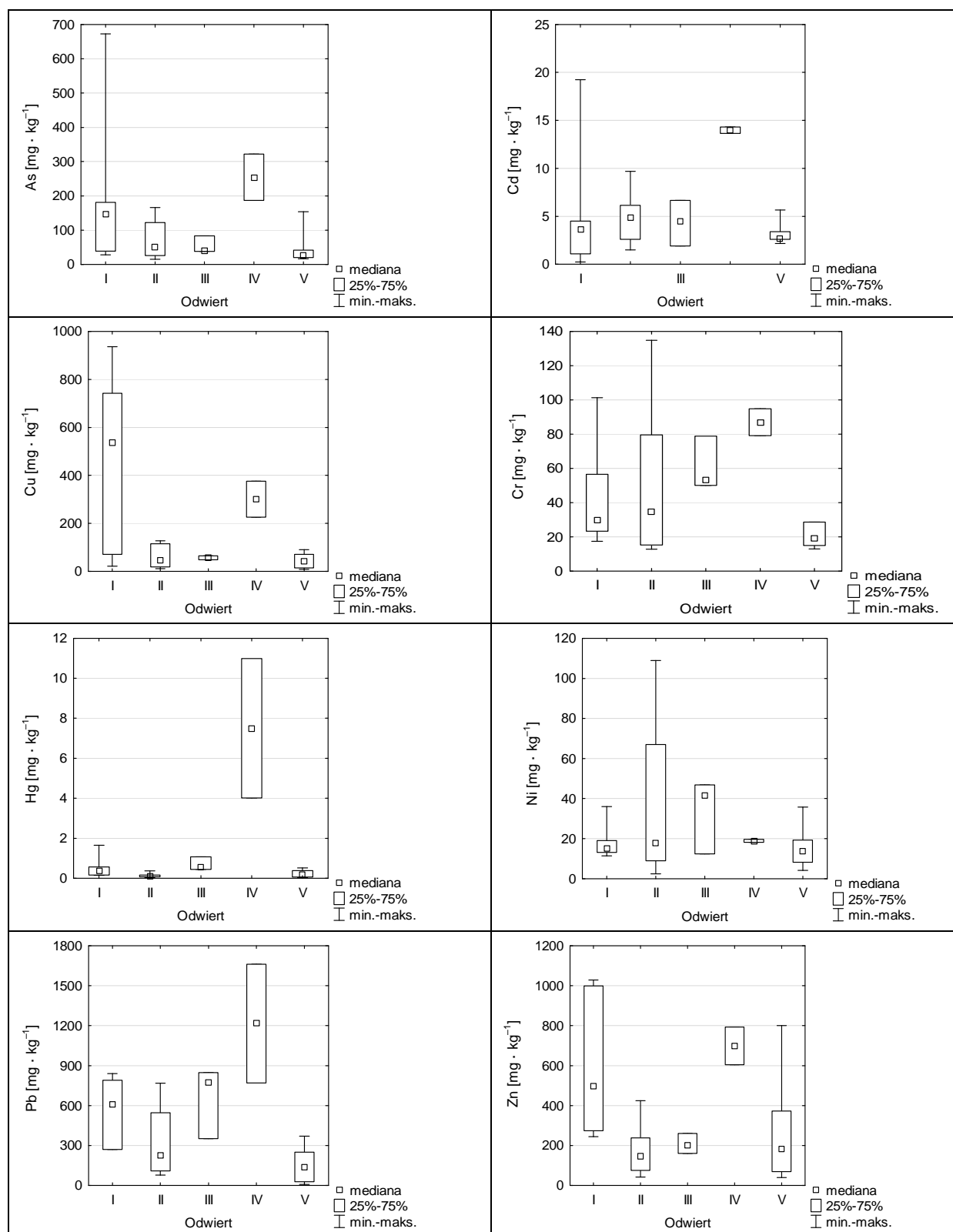
W próbkach glebowych pobranych z terenu zakładu F zawartość badanych metali charakteryzuje silna prawostronna asymetria rozkładu (tab. 22). Najsilniejsza asymetria dotyczy rozkładu zawartości rtęci (4,4). Współczynnik zmienności przyjmuje wartości z zakresu 73% (Cr)–256% (Hg).

Tabela 22. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu F

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	106	5,1	170	46	0,80	26	442	340
Odchylenie standardowe	134	4,3	243	33	2,1	25	367	299
Mediana	52	3,8	70	29	0,20	16	340	253
Minimum	15	0,25	7,9	13	0,044	2,5	8,0	40
Maksimum	673	19	937	135	11	109	1662	1028
Współczynnik zmienności [%]	126	86	143	73	256	97	83	88
Współczynnik skośności	3,1	1,9	2,1	1,1	4,4	2,0	1,4	1,1

W zróżnicowaniu zawartości badanych metali w próbkach glebowych, pobranych z poszczególnych odwiertów, zwraca uwagę szeroki zakres zawartości arsenu, kadmu, miedzi i cynku w profilu reprezentującym sąsiedztwo silosu do przechowywania materiałów sypkich (odwiert F I) – rys.19. Zawartość chromu i niklu jest z kolei najbardziej zróżnicowana

w próbkach pochodzących z odwiertu F II (w sąsiedztwie nabrzeża portowego), a ołowiu i rtęci – w próbkach pochodzących z odwiertu F IV (w pobliżu torowiska).



Rys. 19. Zróżnicowanie zawartości badanych metali w próbkach gleb z poszczególnych odwiertów na terenie zakładu F

Profilowe zróżnicowanie zawartości badanych metali w próbkach z wybranego odwiertu (F II – w sąsiedztwie nabrzeża portowego) mieści się w zakresie 54% (Cd)–103% (Ni) – tab. 23. Rozkład zawartości badanych metali w próbkach pochodzących z tego odwiertu jest prawostronnie asymetryczny. Zwraca uwagę wysoka średnia zawartość arsenu i ołowiu.

Tabela 23. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu F (odwiert F II)

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	71	4,7	64	49	0,13	36	324	169
Odchylenie standardowe	56	3	48	42	0,10	37	259	124
Mediana	49	5	46	34	0,093	18	228	144
Minimum	15	1,5	11	13	0,040	2,5	78	42
Maksimum	166	10	127	135	0,38	109	768	424
Współczynnik zmienności [%]	78	54	75	85	76	103	80	73
Współczynnik skośności	0,79	0,58	0,33	1,2	2,0	1,0	0,86	0,93

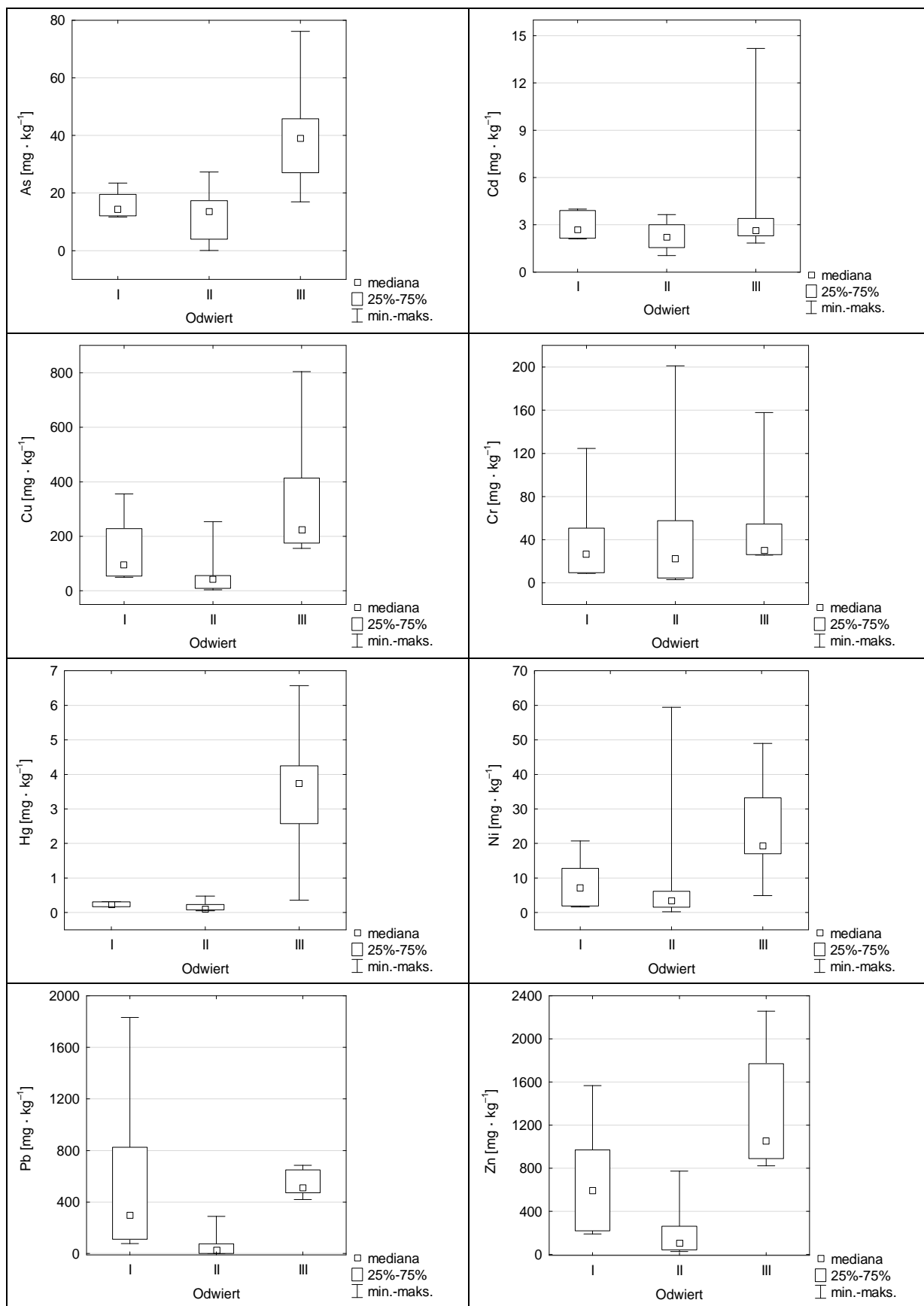
4.2.3. Zakłady przemysłu stoczniowego

Zakład G (Szczecińska Stocznia Remontowa Gryfia S.A.)

Rozkład zawartości wszystkich badanych metali w próbkach glebowych, pochodzących z terenu stoczni remontowej G, jest silnie prawostronnie asymetryczny. Najsilniejsza asymetria dotyczy rozkładu zawartości kadmu (4,4). Zawartość metali wykazuje dużą zmienność – w zakresie 79% (Cd)–148% (Hg) – tab. 24. Zawartość pięciu (Hg, Pb, Ni, Cu, Cr) spośród ośmiu badanych metali charakteryzuje wysoka zmienność. Zwraca uwagę wysoka maksymalna zawartość cynku i ołowiu w badanych glebach.

Tabela 24. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu G

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	22,0	2,0	159	45	1,2	13	321	659
Odchylenie standardowe	18	2,3	177	47	1,8	15	386	649
Mediana	17	2,5	92	28	0,30	6,8	177	388
Minimum	0,05	1,0	3,7	3,1	0,051	0,25	0,30	27
Maksimum	76	14	804	201	7,2	59	1832	2257
Współczynnik zmienności [%]	80	79	111	105	148	112	120	98
Współczynnik skośności	1,4	4,4	2,0	1,9	1,5	1,7	2,2	1,1



Rys. 20. Zróżnicowanie zawartości badanych metali w próbkach gleb z poszczególnych odwiertów na terenie zakładu G

W próbkach pobranych z odwiertu G III (na terenie dawnej Dolnej Wyspy Okrętowej) stwierdzono dużą rozpiętość zawartości arsenu, kadmu, miedzi, rtęci i cynku, wyróżniającą się na tle zawartości tych metali w próbkach glebowych z pozostałych odwiertów (G I i G II z terenu dawnej Górnej Wyspy Okrętowej) – rys. 20. Z kolei zawartość ołowiu była najbardziej zróżnicowana w próbkach glebowych pobranych z odwiertu G I (przy Nabrzeżu Krakowskim).

Tabela 25. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu G (odwiert G II)

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	12	2,2	52	43	0,16	7,9	54	177
Odchylenie standardowe	9	0,85	65	55	0,12	15	79	198
Mediana	14	2,2	41	22	0,10	3,3	24	106
Minimum	0,051	1,1	3,6	3,0	0,053	0,25	0,25	27
Maksimum	27	3,6	254	201	0,48	59	290	772
Współczynnik zmienności [%]	75	39	125	127	73	193	147	112
Współczynnik skośności	0,21	0,34	2,5	2,1	1,6	3,4	2,3	2,3

W zawartości badanych metali w próbkach glebowych, pochodzących z jednego odwiertu (G II – Górna Wyspa Okrętowa, przy halach i magazynach zakładowych), zwraca uwagę bardzo duże zróżnicowanie zawartości niklu (193%). Rozkład zawartości wszystkich badanych metali w próbkach z tego odwiertu jest prawostronnie asymetryczny (tab. 25).

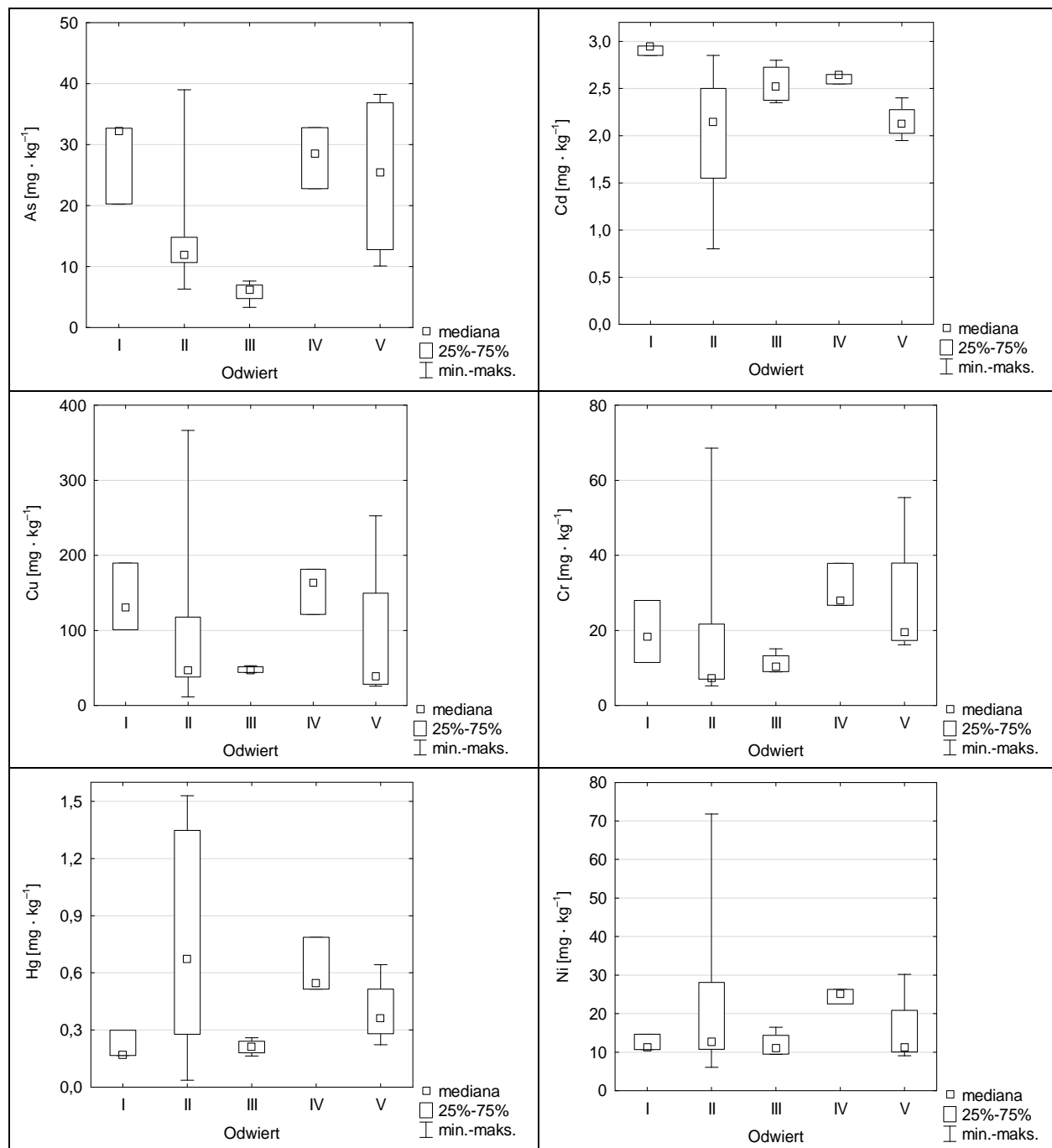
Zakład N (Stocznia Szczecińska Nowa Sp. z o.o.)

Na tle generalnie prawostronnie asymetrycznego rozkładu zawartości metali w próbkach glebowych, pobranych z terenu zakładu N, należy odróżnić zawartość kadmu, którą cechuje rozkład silnie lewostronnie asymetryczny (tab. 26). Umiarkowaną asymetrię prawostronną stwierdzono w przypadku arsenu i ołowiu, a silną – w przypadku miedzi, chromu, rtęci, niklu i cynku. Zmienność zawartości metali w badanych próbkach gleb nie przekracza 100%, choć bliska tej wartości jest zmienność zawartości miedzi (90%) i cynku (94%).

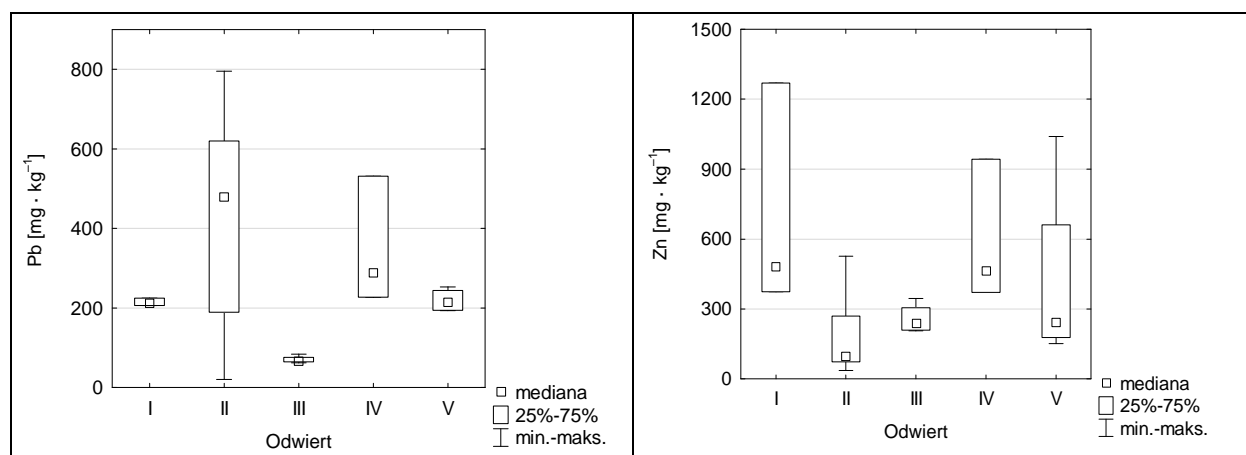
Tabela 26. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu N

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	18	2,3	99	21	0,50	19	306	337
Odchylenie standardowe	11	0,60	90	18	0,40	17	226	317
Mediana	13	2,4	50	13	0,40	12	231	238
Minimum	3,3	0,80	12	5,2	0,041	6,1	20	37
Maksimum	39	3,1	366	69	2,1	72	796	1269
Współczynnik zmienności [%]	63	25	90	88	82	88	74	94
Współczynnik skośności	0,71	-1,1	1,5	1,6	1,1	2,3	0,82	1,7

Największe rozpiętości w zawartości badanych metali (z wyjątkiem cynku) stwierdzono w próbkach glebowych z odwiertu N II (na zieleńcu w pobliżu zakładowej stołówki) – rys. 21. Zawartość cynku była najbardziej zróżnicowana w próbkach z odwiertu N I (między powierzchniami składowymi w pobliżu pochylni Nowa Odra).



Rys. 21. Zróżnicowanie zawartości badanych metali w próbkach gleb z poszczególnych odwiertów na terenie zakładu N



Rys. 21. Zróżnicowanie zawartości badanych metali w próbkach gleb z poszczególnych odwiertów na terenie zakładu N (cd.)

Analiza zawartości badanych metali w próbkach pobranych z jednego odwiertu (N II – teren zieleńca w pobliżu stołówki) wskazuje na silne zróżnicowanie zawartości chromu (121%) – tab. 27. Rozkład zawartości badanych metali, z wyjątkiem kadmu i ołowiu, jest prawostronnie asymetryczny.

Tabela 27. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [mg·kg⁻¹] w glebach z terenu zakładu N (odwiert N II)

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	14	2,0	96	19	0,77	23	426	179
Odchylenie standardowe	8	0,66	110	23	0,56	23	265	178
Mediana	12	2,1	47	7,3	0,67	13	479	100
Minimum	6,3	0,80	12	5,3	0,036	6,1	20	37
Maksimum	39	2,9	366	69	1,5	72	796	526
Współczynnik zmienności [%]	60	33	115	121	72	101	62	99
Współczynnik skośności	2,7	-0,49	1,8	1,7	0,07	1,6	-0,29	1,3

4.2.4. Zakłady przemysłu metalowego

Zakład R (Remor S.A. w Reczu)

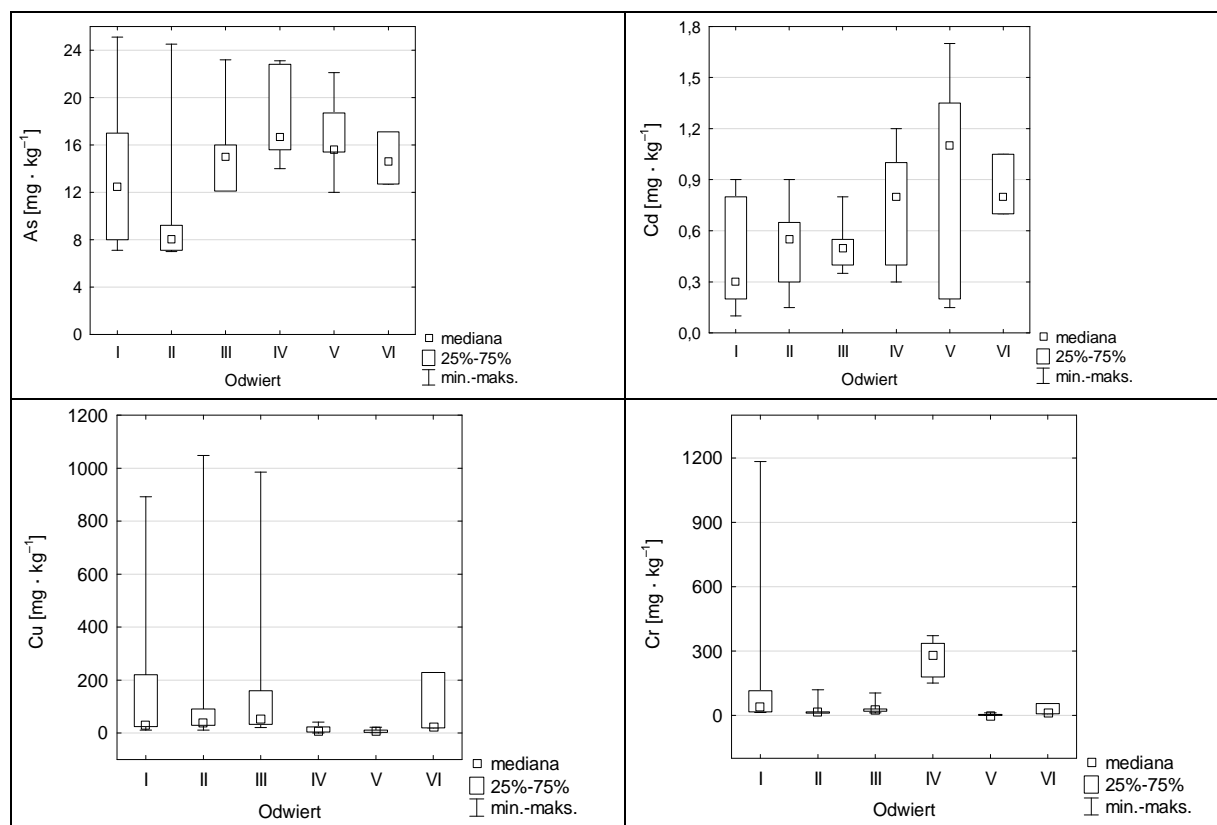
Stwierdzono prawostronną asymetrię rozkładu zawartości metali w badanych próbkach glebowych z terenu zakładu R (tab. 28). W przypadku arsenu i kadmu jest ona umiarkowana, a w przypadku pozostałych metali – silna. Najsilniejszą asymetrię rozkładu próbek wykazuje zawartość chromu (4,1). Umiarkowanej asymetrii zawartości arsenu i kadmu towarzyszy mniejsza zmienność zawartości tych metali (34–59%); w przypadku metali o silnej asymetrii zawartości stwierdzono wyższe współczynniki zmienności (113–208%). Wśród

zawartości maksymalnych badanych metali zwraca uwagę wysoka maksymalna zawartość niklu, chromu i miedzi w badanych glebach.

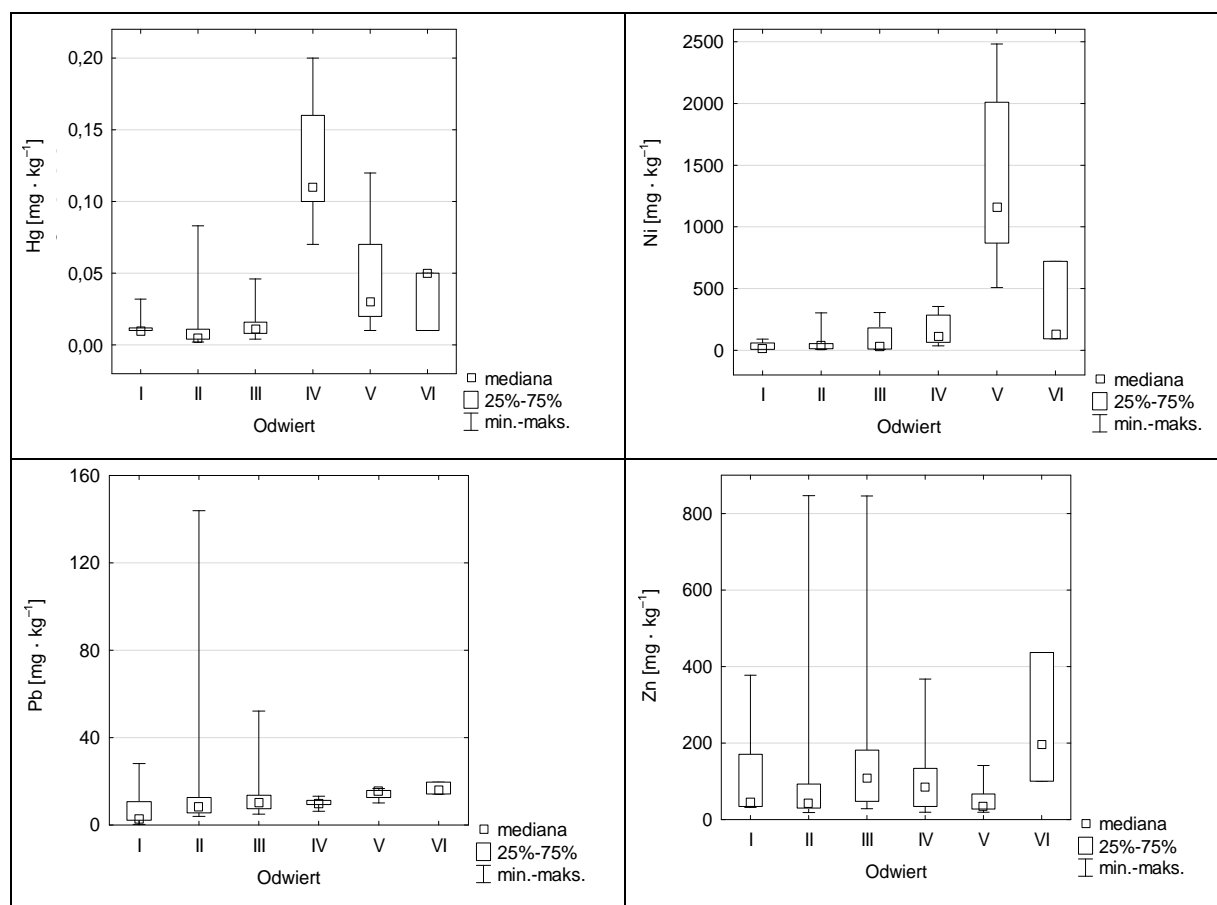
Tabela 28. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu R

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	15	0,63	115	103	0,041	333	14	137
Odchylenie standardowe	5,1	0,40	239	187	0,051	584	20	180
Mediana	15	0,55	25	23	0,017	80	11	62
Minimum	7,0	0,10	0,50	0,25	0,0011	7,1	0,35	18
Maksimum	25	1,7	1048	1184	0,20	2482	144	847
Współczynnik zmienności [%]	34	59	208	182	113	176	143	132
Współczynnik skośności	0,22	0,81	3,0	4,1	1,4	2,4	5,7	2,7

W próbkach pobranych z odwiertów, wykonanych na terenie biologicznie czynnym (R I–R III) i w glebach przykrytych (R IV–R VI), stwierdzono różnice w zawartości miedzi, ołowiu i cynku (rys. 22). W ekranosolach zawartość tych metali jest znacznie niższa i mniej zróżnicowana niż w próbkach gleb nieprzykrytych. Natomiast zawartość kadmu, rtęci i niklu jest wyższa i bardziej zróżnicowana w ekranosolach niż w próbkach glebowych pobranych z powierzchni biologicznie czynnych.



Rys. 22. Zróżnicowanie zawartości badanych metali w próbkach gleb z poszczególnych odwiertów na terenie zakładu R



Rys. 22. Zróżnicowanie zawartości badanych metali w próbkach gleb z poszczególnych odwiertów na terenie zakładu R (cd.)

Wyraźnie wyższe współczynniki zmienności zawartości poszczególnych metali stwierdzono w próbkach pochodzących z odwiertu wykonanego na powierzchni biologicznie czynnej (R I) – tab. 29 niż na powierzchni przykrytej (R IV) – tab. 30. Wyjątek stanowi zmienność zawartości cynku, która w próbkach gleb z obu porównywanych odwiertów jest taka sama (95%). Szczególnie dużą różnicę w zmienności profilowej obu gleb stwierdzono w przypadku chromu. Na powierzchni biologicznie czynnej (R I) profilowa zmienność zawartości tego metalu jest bardzo duża (210%), a rozkład zawartości tego metalu w badanych próbkach charakteryzuje silna asymetria prawostronna, co wskazuje na niewielki udział próbek zawierających duże ilości chromu (tab. 29). W odwiercie wykonanym pod posadzką w chromowni (R IV) próbki glebowe charakteryzuje wyższa zawartość chromu, ale jest mniej zróżnicowana niż w odwiercie z powierzchni biologicznie czynnej (R I).

Charakterystyczne jest to, że rozkład zawartości metali w próbkach glebowych z powierzchni biologicznie czynnej (R I) charakteryzuje silna prawostronna asymetria, wskazująca na niewielki udział próbek o wysokich zawartościach metali. W przypadku gleby przykrytej (R IV) asymetria prawostronna jest słabsza; w przypadku zawartości Cd, Cr i Pb rozkład zawartości metali jest lewostronnie asymetryczny (tab. 30).

Tabela 29. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu R (odwiert R I)

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	14	0,43	175	163	0,013	31	7,7	116
Odchylenie standardowe	5,8	0,29	273	343	0,0067	30	9,0	110
Mediana	13	0,30	29,1	38,3	0,010	13	2,9	46
Minimum	7,1	0,100	11,8	14,0	0,010	7,6	0,35	31
Maksimum	25	0,90	893	1184	0,032	92	28	378
Współczynnik zmienności [%]	42	68	156	210	52	96	117	95
Współczynnik skośności	0,82	0,82	2,2	3,1	2,7	1,2	1,6	1,5

Tabela 30. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu R (odwiert R IV)

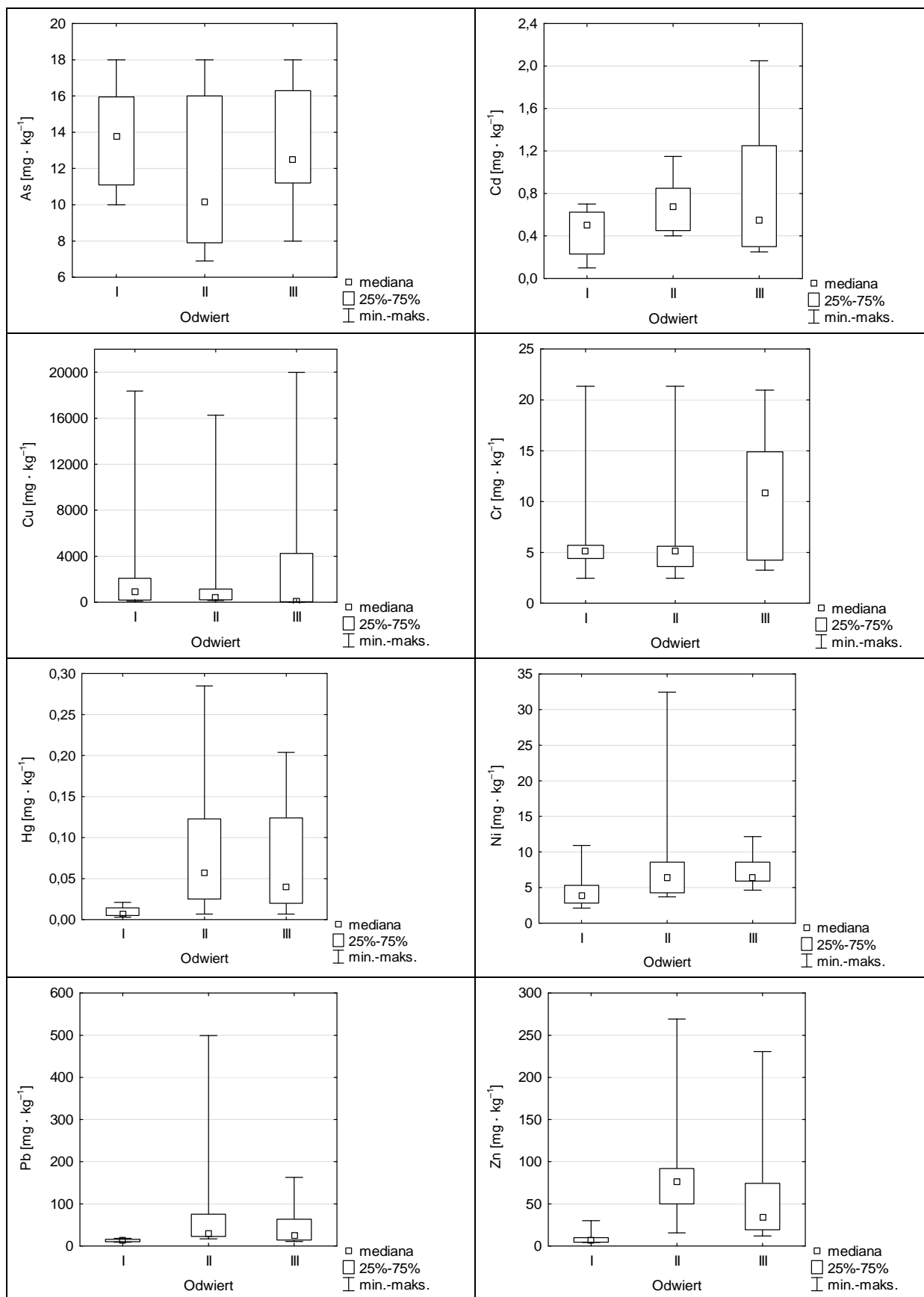
Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	19	0,74	13	263	0,13	162	10	114
Odchylenie standardowe	3,7	0,30	13	80	0,042	120	1,8	109
Mediana	17	0,80	7,0	282	0,11	111	10	84
Minimum	14	0,30	0,50	151	0,070	36	6,3	19
Maksimum	23	1,2	41	373	0,20	355	13	367
Współczynnik zmienności [%]	20	41	102	30	33	74	18	95
Współczynnik skośności	0,12	-0,17	1,3	-0,10	0,37	0,59	-0,40	1,7

Zakład Z (Tele-Fonika Kable Oddział Szczecin)

Rozkład zawartości metali w próbkach z terenu zakładu, z wyjątkiem arsenu, jest silnie prawostronnie asymetryczny (tab. 31). Najsilniejszą prawostronną asymetrię rozkładu wykazuje zawartość ołowiu (4,0). Charakterystyczne dla gleb z terenu tego zakładu są: wyjątkowo wysoka maksymalna zawartość miedzi ($19\ 995 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) i najwyższy współczynnik jej zmienności (195%) – tab. 31. Wysokie współczynniki zmienności dotyczą również zawartości ołowiu (170%), cynku (122%) i rtęci (121%) – tab. 31.

Tabela 31. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu Z

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	13	0,64	2618	7,64	0,051	7,46	51	57
Odchylenie standardowe	3,5	0,39	5101	5,7	0,071	6,09	87	70
Mediana	12	0,55	340	5,15	0,025	5,9	18	30
Minimum	6,9	0,11	12	2,4	0,011	2,1	9,2	4,4
Maksimum	18	2,2	19 985	21	0,31	33	499	269
Współczynnik zmienności [%]	27	61	195	75	121	82	170	122
Współczynnik skośności	0,01	1,6	2,5	1,5	1,8	2,9	4,0	1,9



Rys. 23. Zróżnicowanie zawartości badanych metali w próbkach gleb z poszczególnych odwiertów na terenie zakładu Z

W próbkach glebowych pochodzących z odwiertu Z I (wykonanego na glebie przykrytej) stwierdzono mniejszą, niż w pozostałych próbkach, rozpiętość zawartości arsenu, kadmu, rtęci, ołowiu i cynku. Rozpiętość w zawartości chromu i miedzi jest porównywalna ze stwierdzoną w próbkach pobranych z pozostałych odwiertów (Z II, Z III) – rys. 23.

Pod powierzchnią przykrytą (Z I) profilowe zróżnicowanie zawartości miedzi w glebie jest nieznacznie większe (tab. 32) niż w próbkach glebowych pochodzących z odwiertu wykonanego na powierzchni biologicznie czynnej (Z II) – tab. 33. Natomiast zróżnicowanie zawartości ołowiu i jego zawartość średnia w glebie przykrytej (Z I) są znacznie mniejsze niż w glebie z powierzchni biologicznie czynnej (Z II).

Tabela 32. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu Z (odwiert Z I)

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	14	0,43	2717	6,2	0,0094	4,5	13	9,2
Odchylenie standardowe	2,8	0,22	5194	4,9	0,0059	2,4	3,3	7,1
Mediana	14	0,50	914	5,2	0,0075	3,9	13	7,2
Minimum	10	0,10	88	2,5	0,0030	2,1	9,2	4,5
Maksimum	18	0,70	18 375	21	0,021	11	19	30
Współczynnik zmienności [%]	20	51	191	79	62	54	24	78
Współczynnik skośności	0,10	-0,60	2,9	3,1	0,90	1,8	0,36	2,6

Tabela 33. Parametry statystyczne opisujące zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z terenu zakładu Z (odwiert Z II)

Parametr	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Średnia arytmetyczna	12	0,75	2836	6,9	0,088	13	119	115
Odchylenie standardowe	4,7	0,25	4989	5,1	0,080	10	152	77
Mediana	10	0,75	781	5,3	0,079	8,3	52	87
Minimum	6,9	0,45	149	4,4	0,0070	5,6	23	50
Maksimum	18	1,1	16 275	21	0,28	32	499	269
Współczynnik zmienności [%]	40	33	176	74	91	78	128	67
Współczynnik skośności	0,23	0,13	2,6	3,1	1,8	1,4	2,1	1,6

4.3. Profilowe rozmieszczenie metali w glebach na terenie badanych zakładów

Wszystkie stwierdzone istotne korelacje między zawartością badanych metali w glebach a głębokością, z jakiej pochodzą próbki, są ujemne, co oznacza, że jeżeli profilowe rozmieszczenie metali w glebach ma charakter prostoliniowy, to ich zawartość zmniejsza się wraz z rosnącą głębokością (tab. 34). Taka prawidłowość jest typowa dla odgórnego źródła

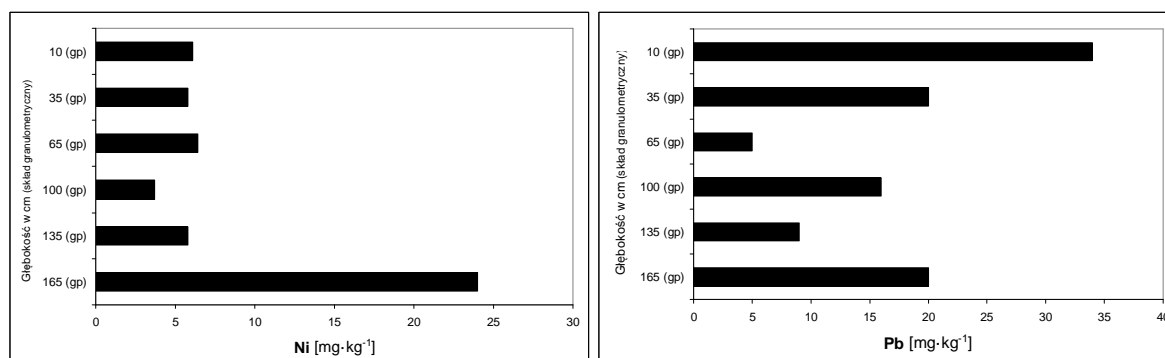
zanieczyszczenia gleb. Wysokoistotną korelację tego rodzaju ($r = -0,85$) stwierdzono w przypadku zawartości miedzi w glebach na terenie neutralizatorni w fabryce kabli Z. Potwierdza to pochodzenie zanieczyszczenia tych gleb miedzią zawartą w osadach poneutralizacyjnych w wyniku ich wymywania i wywiewania z poletek neutralizacyjnych. Także zawartość chromu i cynku w glebach z terenu stoczni N jest silnie skorelowana z głębokością pobrania próbek i wskazuje, że pochodzenie tych metali może mieć źródło odgórne, np. mogą to być pyły powstałe w wyniku oczyszczania powierzchni stalowych z korodujących powłok metalicznych (oczyszczanie odbywa się często na terenie otwartym). W przypadku pozostałych zakładów związek między zawartością metali w glebach a głębokością, z jakiej pochodzą próbki, jest słabszy lub w ogóle nie występuje (tab. 34).

Tabela 34. Współczynniki korelacji między zawartością metali w glebach a głębokością, z jakiej pobrano próbki glebowe z terenu poszczególnych zakładów

Zakład	Metal							
	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
B	ns.	ns.	ns.	ns.	ns.	ns.	ns.	ns.
C	-0,30*	ns.	ns.	ns.	ns.	ns.	ns.	ns.
D	ns.	ns.	-0,34*	-0,42**	-0,55***	-0,37*	-0,44**	-0,68***
F	ns.	ns.	ns.	-0,65***	-0,43*	-0,58**	-0,47*	ns.
G	ns.	ns.	ns.	ns.	ns.	ns.	ns.	ns.
N	ns.	ns.	-0,59**	-0,82***	ns.	-0,50**	ns.	-0,83***
R	-0,32*	ns.	-0,29*	ns.	ns.	ns.	-0,52***	-0,50*
Z	-0,69***	ns.	-0,85***	-0,70***	ns.	-0,58***	-0,55***	-0,40**

*, **, *** korelacja istotna na poziomie istotności 0,05, 0,01, 0,001; ns. – nie stwierdzono istotności korelacji (test Spearmana).

Na terenie dwóch badanych zakładów, reprezentujących branżę spożywczą (browar B, cukrownia C), gleby wykazują cechy przekształceń mechanicznych powstałych na skutek wymieszania warstw. Na rysunkach 24 i 25 przedstawiono profilowe rozmieszczenie zawartości wybranych metali (Ni, Pb) w glebach z terenu tych zakładów (w odwiertach B III i C III).

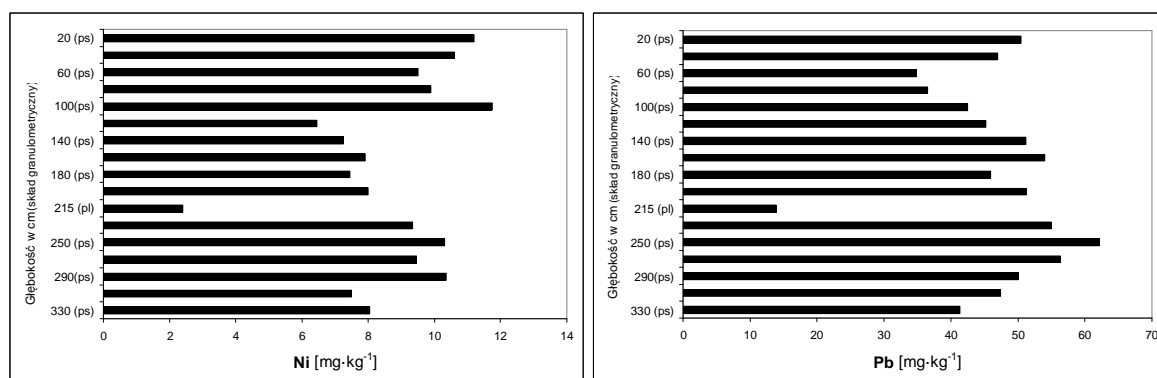


Rys. 24. Zawartość wybranych metali (Ni, Pb) w próbkach glebowych pobranych z odwiertu B III wykonanego na terenie zakładu B

Zawartość niklu w glebie z odwiertu B III jest najwyższa w najgłębszej badanej warstwie, natomiast największą akumulację ołowiu w tym samym profilu stwierdzono w warstwie powierzchniowej (rys. 24). Prezentowany odwiert (B III) został wykonany w pobliżu

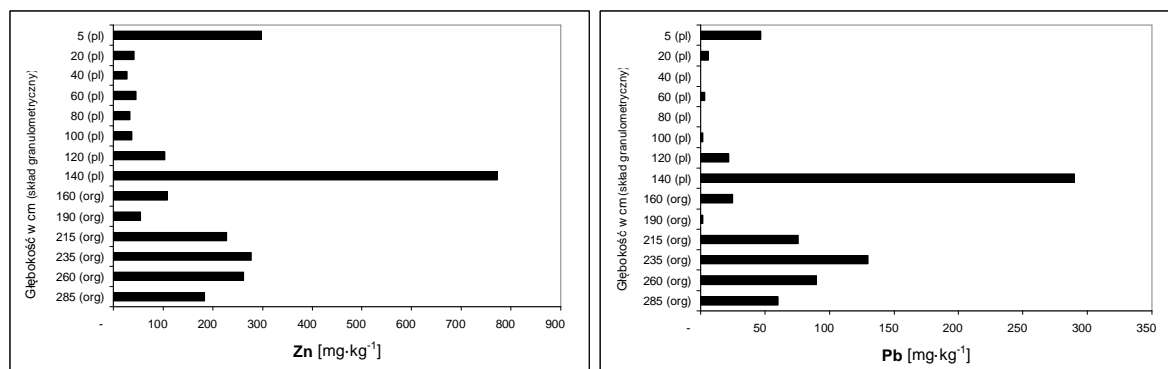
magazynu wyrobów gotowych i zakładowego placu manewrowego, gdzie może występować lokalnie zwiększona emisja związków ołowiu w wyniku spalania paliw w silnikach pojazdów, co tłumaczy stosunkowo wysoką zawartość tego metalu w powierzchniowej warstwie gleb. Występowanie wyższej zawartości niklu w głębokich warstwach gleby może wynikać z jej wcześniejszego wymieszania np. podczas usuwania zniszczeń wojennych (zakład był poważnie zniszczony w wyniku nalotów dywanowych podczas II wojny światowej).

Na rysunku 25 przedstawiono profilowe rozmieszczenie wybranych metali (Ni, Pb) w glebie pochodzącej z odwiertu wykonanego na obwałowaniu zbiornika spławiakowego (C III) w cukrowni C. Uziarnienie badanej gleby zasadniczo jest homogeniczne (piasek słabogliniasty), co jest efektem nakładania kolejnych warstw ziemi spławiakowej o bardzo zbliżonych właściwościach. Zawartość niklu i ołowiu w poszczególnych warstwach gleby jest zbliżona (zakres wahań jest stosunkowo niewielki). Tylko w warstwie piasku luźnego (na głębokości 210–220 cm) stwierdzono znacznie niższą zawartość obu badanych metali (4–5-krotnie).

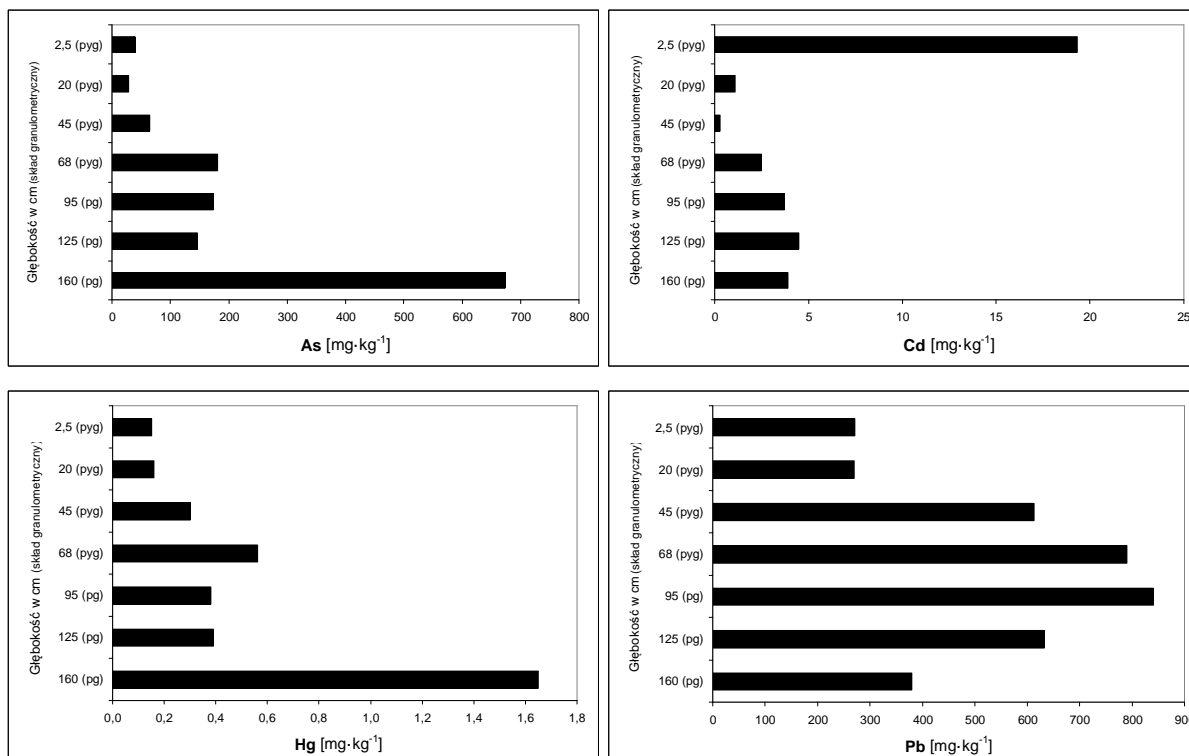


Rys. 25. Zawartość wybranych metali (Ni, Pb) w próbkach glebowych pobranych z odwiertu C III wykonanego na terenie zakładu C

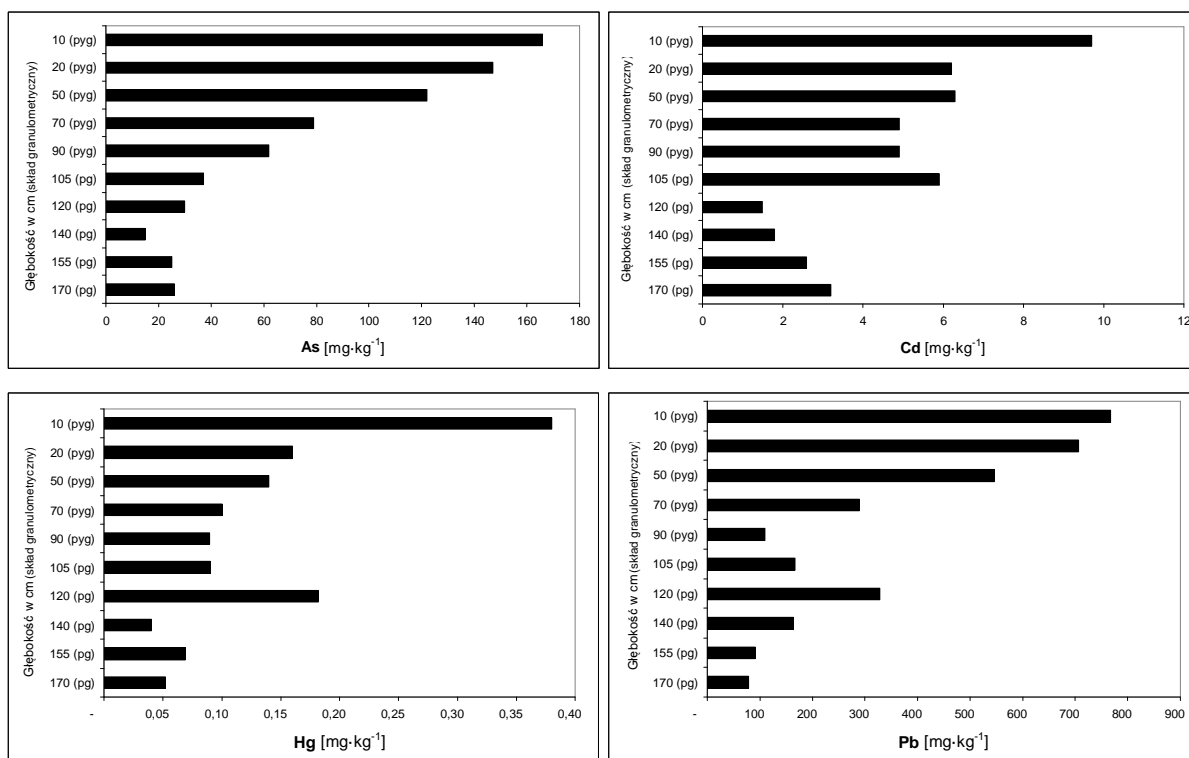
Brak korelacji między zawartością wszystkich badanych metali w glebach a głębokością, z jakiej pochodzą próbki, stwierdzono także na terenie stoczni remontowej G (tab. 34). Rozmieszczenie metali w glebie pochodzącej z jednego odwiertu (G II) na terenie tego zakładu przedstawiono na przykładzie zawartości ołowiu i cynku (rys. 26). Stwierdzono występowanie najwyższej zawartości tych metali w środkowej części profilu, w warstwie 110–150 cm, którą tworzy piasek luźny przechodzący w poziom gytii węglanowej.



Rys. 26. Zawartość wybranych metali (Zn, Pb) w próbkach glebowych pobranych z odwiertu G II wykonanego na terenie zakładu G



Rys. 27. Zawartość wybranych metali (As, Cd, Hg, Pb) w próbkach glebowych pobranych z odwiertu F I wykonanego na terenie zakładu F

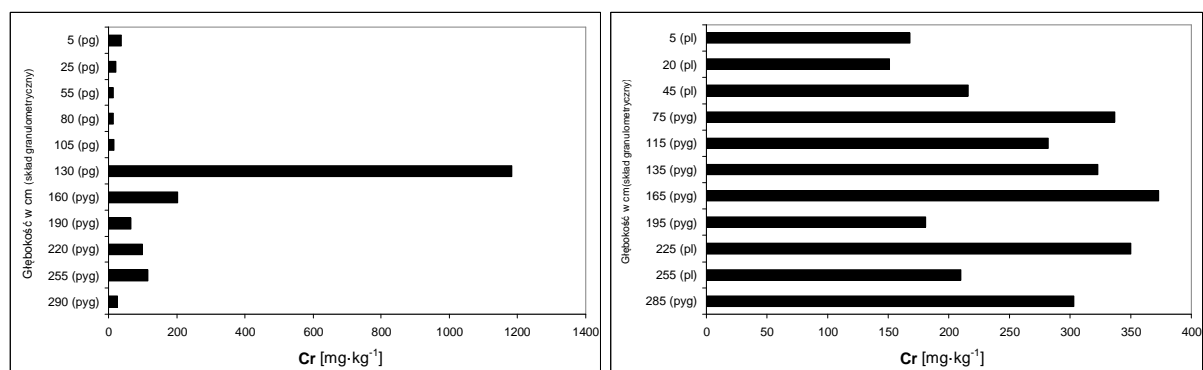


Rys. 28. Zawartość wybranych metali (As, Cd, Hg, Pb) w próbkach glebowych pobranych z odwiertu F II wykonanego na terenie zakładu F

Na przykładzie zakładu produkcji nawozów mineralnych F przedstawiono w glebach pochodzących z dwóch odwiertów (F I i F II) rozmieszczenie zawartości czterech badanych metali: arsenu, kadmu, rtęci i ołowiu. W glebie z odwiertu wykonanego w pobliżu silosu do przechowywania materiałów sypkich (F I) stwierdzono podobne profilowe rozmieszczenie zawartości arsenu i rtęci. Warstwa najbardziej zanieczyszczona tymi metalami jest położona najgłębiej. Zupełnie inaczej przedstawia się rozmieszczenie kadmu z bardzo zanieczyszczoną warstwą powierzchniową oraz ołowiu z zanieczyszczoną warstwą w części środkowej (rys. 27).

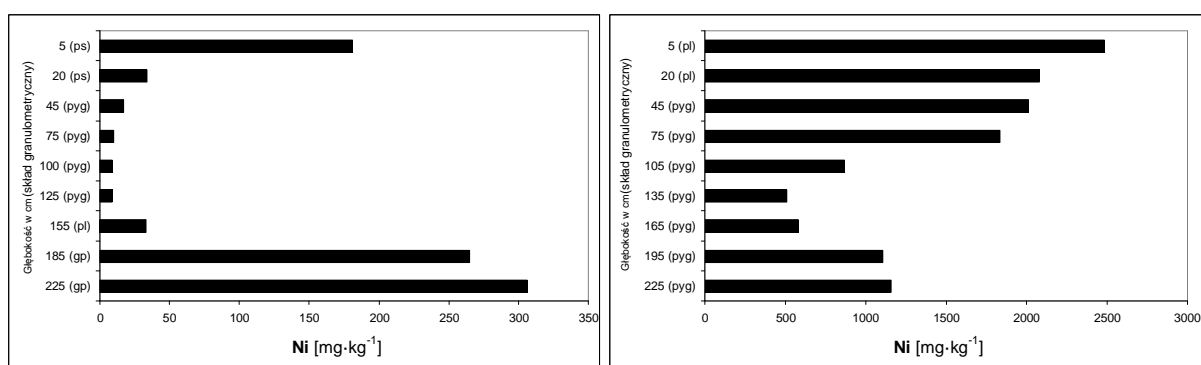
W drugim z odwiertów (F II), wykonanym w sąsiedztwie nabrzeża portowego tego samego zakładu, największą zawartość badanych metali w glebach odnotowano w warstwie powierzchniowej, która zmniejsza się wraz z głębokością. Na głębokości 105–120 cm w warstwie piasku gliniastego stwierdzono podwyższoną zawartość kadmu, rtęci i ołowiu (rys. 28).

Na przykładzie zakładu produkcji wyrobów metalowych R przedstawiono rozmieszczenie zawartości chromu i niklu w glebach z powierzchni biologicznie czynnych (R I, R III) oraz w glebach przykrytych (R IV, R V) – rys. 29, 30. Najwyższą zawartość chromu ($1200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) w profilu z powierzchni biologicznie czynnej (R I) stwierdzono w warstwie środkowej, na głębokości 120–140 cm, gdzie uziarnienie gleby przechodzi z piasku gliniastego w pył gliniasty (rys. 29). W glebie przykrytej (R IV) zawartość chromu w podsypce piaskowej (do 60 cm) jest niższa niż w głębiej położonych warstwach pyłu gliniastego. Zmiany w zawartości chromu w glebie przykrytej (R IV) nie tworzą jednak wyraźnego układu profilowego (rys. 29).



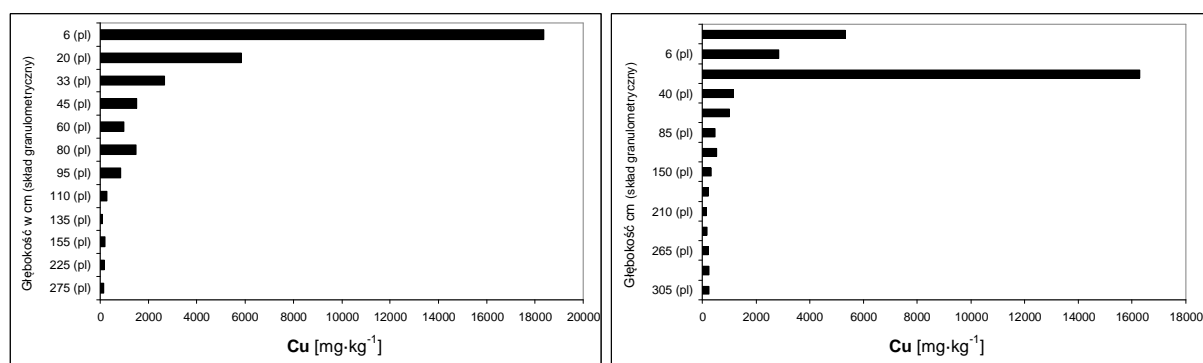
Rys. 29. Zawartość chromu w próbkach glebowych pobranych z odwiertów wykonanych na terenie zakładu R (odwiert R I – powierzchnia biologicznie czynna, odwiert R IV – powierzchnia uszczelniona w chromowni)

W odwiercie R III, wykonanym na powierzchni biologicznie czynnej, maksymalną zawartość niklu (ok. $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) stwierdzono w najgłębszej warstwie gleby (rys. 30). Wysoka zawartość tego metalu występuje także w warstwie powierzchniowej. Natomiast w glebie przykrytej (R V) warstwa z największą ilością niklu (ok. $2500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) występuje w podsypce wykonanej z piasku luźnego, bezpośrednio pod wylewką betonową. Zawartość tego metalu w glebie zmniejsza się wraz z głębokością, a w warstwach najgłębszych ponownie wzrasta (rys. 30).



Rys. 30. Zawartość niklu w próbkach glebowych pobranych z odwiertów wykonanych na terenie zakładu R (odwiert R III – powierzchnia biologicznie czynna, odwiert R V – powierzchnia uszczelniona w hali niklowni)

Profilowe rozmieszczenie zawartości miedzi przedstawiono na przykładzie dwóch odwiertów (Z I, Z II) wykonanych na terenie neutralizatorni w fabryce kabli Z (rys. 31). W glebie przykrytej na terenie niecki neutralizacyjnej (Z I) najwyższą zawartość miedzi (ponad 18 000 mg · kg⁻¹) stwierdzono w warstwie podsypki piaskowej pod płytami chodnikowymi. Zawartość miedzi w glebie zmniejsza się wraz z głębokością. Na sąsiadującym z niecką neutralizacyjną terenie zalesionym (Z II) najwyższą akumulację miedzi stwierdzono na głębokości 10–25 cm (ponad 16 000 mg · kg⁻¹).



Rys. 31. Zawartość miedzi w próbkach glebowych pobranych z odwiertów wykonanych na terenie zakładu Z (odwiert Z I – powierzchnia uszczelniona, odwiert Z II – powierzchnia biologicznie czynna)

4.4. Podobieństwa i różnice w zawartości metali w glebach na terenie badanych zakładów

4.4.1. Porównanie średniej zawartości metali

W glebach na terenie wszystkich badanych zakładów nie stwierdzono istotnych różnic w średniej zawartości rtęci, ołowiu i cynku, w przeciwieństwie do pozostałych metali (As, Cd, Cu, Cr, Ni) – tab. 35. Wyższą średnią zawartość arsenu i kadmu stwierdzono w glebach na terenie zakładu produkcji nawozów mineralnych F. Gleby z terenu zakładu produkcji wyrobów metalowych R wyróżnia wyższa, niż w pozostałych badanych glebach, zawartość chro-

mu i niklu, a gleby z terenu neutralizatorni w fabryce kabli Z – wyższa zawartość miedzi. Gleby z terenu zakładów branży spożywczej (B, C, D) oraz stoczni (G, N) nie zawierają badanych metali w ilości większej niż pozostałe badane gleby. Tereny dwóch zakładów branży spożywczej (C, D) wyróżnia natomiast niższa, niż tereny pozostałych zakładów, zawartość takich metali, jak arsen, miedź, chrom i nikiel (tab. 35).

Tabela 35. Średnia zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w próbkach badanych gleb

Zakład	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
B	12 ab	1,8 ab	15 ab	11 ab	0,19 a	9,0 ab	15 a	61 a
C	1,3 b	1,0 ab	9,4 b	12 ab	0,054 a	4,9 ab	23 a	65 a
D	14 ab	1,0 ab	12 b	2,8 b	0,029 a	1,7 b	10 a	14 a
F	123 a	6,2 a	181 ab	52 ab	1,8 a	24 ab	579 a	389 a
G	23 ab	3,0 ab	172 ab	45 ab	1,3 a	14 ab	391 a	727 a
N	18 ab	2,5 ab	105 ab	21 ab	0,44 a	17 ab	255 a	433 a
R	15 ab	0,66 b	114 ab	86 a	0,04 a	348 a	15 a	150 a
Z	13 ab	0,63 b	2613 a	7,5 ab	0,05 a	7,3 ab	50 a	55 a
Średnia	22,0	1,64	449	34,4	0,304	69,7	123	185

Średnie oznaczone tymi samymi literami w kolumnie nie różnią się między sobą istotnie, przy $\alpha = 0,05$ (test Kruskala-Wallis).

Na terenie browaru B nie stwierdzono zróżnicowania średniej zawartości metali w glebach z poszczególnych odwiertów (tab. 36).

Tabela 36. Średnia zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z poszczególnych odwiertów wykonanych na terenie zakładu B

Odwiert	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
B I	15a	2,0a	11a	12a	0,23a	8,5a	15a	54a
B II	11a	1,8a	20a	13a	0,17a	10a	13a	67a
B III	10a	1,5a	14a	9a	0,16a	8,6a	17a	63a

Średnie oznaczone tymi samymi literami w kolumnie nie różnią się między sobą istotnie, przy poziomie istotności 0,05 (test Kruskala-Wallis).

Na terenie cukrowni C stwierdzono wyższą średnią zawartość większości badanych metali (Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn) w próbkach pobranych z odwiertu wykonanego na obwałowaniach zbiornika spławiakowego (C III) niż w próbkach z pozostałych dwóch odwiertów (tab. 37).

Tabela 37. Średnia zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z poszczególnych odwiertów wykonanych na terenie zakładu C

Odwiert	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
C I	1,4a	0,9a	6,9b	2,8b	0,023a	2,9b	12b	35b
C II	1,3a	0,9a	3,6b	4,0b	0,034a	3,0b	11b	27b
C III	1,2a	1,2a	17,7a	31a	0,103b	8,7a	46a	134a

Średnie oznaczone tymi samymi literami w kolumnie nie różnią się między sobą istotnie, przy poziomie istotności 0,05 (test Kruskala-Wallis).

Wyższą średnią zawartość miedzi, chromu i ołowiu na terenie zakładów drobiarskich D stwierdzono w próbkach pobranych z odwiertu wykonanego w pobliżu zakładowej maszy-

nowni (D III). Średnia zawartość niklu w glebach różni się między poszczególnymi odwiertami (tab. 38).

Tabela 38. Średnia zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z poszczególnych odwiertów wykonanych na terenie zakładu D

Odwiert	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
D I	11a	1,2a	2,7b	1,1b	0,024a	2,1a	3,9b	10a
D II	14a	1,0a	3,7b	1,2b	0,023a	1,0b	9,5b	14a
D III	16a	0,9a	29a	5,9a	0,040a	1,9ab	18a	18a

Średnie oznaczone tymi samymi literami w kolumnie nie różnią się między sobą istotnie, przy poziomie istotności 0,05 (test Kruskala-Wallis).

Na terenie zakładu produkcji nawozów mineralnych F stwierdzono wyższą średnią zawartość kadmu i rtęci w próbkach pochodzących z odwiertu F IV (w pobliżu torowiska) – tab. 39. Niejednorodność średniej zawartości badanych metali dotyczy też cynku. Średnia zawartość tego metalu w próbkach pochodzących z odwiertu F II (w sąsiedztwie nabrzeża portowego) jest niższa niż z pozostałych odwiertów.

Tabela 39. Średnia zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z poszczególnych odwiertów wykonanych na terenie zakładu F

Odwiert	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
F I	186a	5,0ab	440a	44a	0,51b	18a	542a	594a
F II	71a	4,7ab	64a	49a	0,13b	36a	324a	169b
F III	54a	4,3ab	57a	61a	0,69b	34a	658a	207a
F IV	254a	14a	301a	87a	7,5a	19a	1 216a	699a
F V	48a	3,2b	45a	21a	0,24b	16a	155a	274a

Średnie oznaczone tymi samymi literami w kolumnie nie różnią się między sobą istotnie, przy poziomie istotności 0,05 (test Kruskala-Wallis).

Na terenie stoczni remontowej G stwierdzono wyższą średnią zawartość większości badanych metali (As, Cu, Hg, Ni, Zn) w próbkach pobranych z odwiertu G III (na dawnej Dolnej Wyspie Okrętowej), gdzie od końca XIX w. funkcjonował Zakład Antracytowo-Węglowo-Koksowniczy (tab. 40).

Tabela 40. Średnia zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z poszczególnych odwiertów wykonanych na terenie zakładu G

Odwiert	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
G I	16b	2,9a	146b	41a	0,24b	8,6b	575a	689ab
G II	12b	2,2a	52b	43a	0,16b	7,9b	54b	177b
G III	40a	3,9a	316a	50a	3,4a	24a	544a	1 317a

Średnie oznaczone tymi samymi literami w kolumnie nie różnią się między sobą istotnie, przy poziomie istotności 0,05 (test Kruskala-Wallis).

Teren stoczni szczecińskiej N można uznać za jednorodny pod względem średniej zawartości chromu, niklu i cynku w glebach. Najbardziej zróżnicowana na terenie tego zakładu jest średnia zawartość arsenu w glebie (tab. 41).

Tabela 41. Średnia zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z poszczególnych odwiertów wykonanych na terenie zakładu N

Odwiert	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
N I	28a	2,9a	140a	19a	0,21a	12a	215a	708a
N II	14ab	2,0b	96a	19a	0,77a	23a	426a	179a
N III	5,9b	2,6a	48b	11a	0,21a	12a	70b	257a
N IV	28a	2,6a	156a	31a	0,62a	25a	349a	592a
N V	25a	2,2a	89a	28a	0,40a	15a	219a	419a

Średnie oznaczone tymi samymi literami w kolumnie nie różnią się między sobą istotnie, przy poziomie istotności 0,05 (test Kruskala-Wallisa).

Gleby na terenie zakładu produkcji wyrobów metalowych R są jednorodne pod względem średniej zawartości kadmu i cynku; niewielkie zróżnicowanie dotyczy zawartości arsenu (tab. 42). Średnia zawartość miedzi wyraźnie różnicuje badane gleby; jest wyższa w glebach z powierzchni biologicznie czynnych (R I–R III) niż w ekranosolach (R IV–R VI). Średnia zawartość chromu, rtęci, niklu i ołowiu jest bardzo zróżnicowana w glebach pochodzących z różnych odwiertów (tab. 42).

Tabela 42. Średnia zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z poszczególnych odwiertów wykonanych na terenie zakładu R

Odwiert	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
R I	14a	0,43a	175a	163ab	0,01b	31b	8b	116a
R II	10b	0,51a	200a	28b	0,02b	83b	24a	177a
R III	15a	0,49a	195a	33ab	0,02b	96b	15ab	196a
R IV	19a	0,74a	13b	263a	0,13a	162ab	10ab	114a
R V	17a	0,92a	10b	3,4c	0,05ab	1403a	14ab	56a
R VI	15a	0,85a	90b	25bc	0,04ab	313ab	17a	245a

Średnie oznaczone tymi samymi literami w kolumnie nie różnią się między sobą istotnie, przy poziomie istotności 0,05 (test Kruskala-Wallisa).

Gleby z terenu neutralizatorni w fabryce kabli Z tworzą grupę jednorodną pod względem średniej zawartości arsenu, kadmu, miedzi i chromu, a różnicuje je zawartość pozostałych badanych metali (tab. 43). W glebie przykrytej (Z I) stwierdzono niższą średnią zawartość rtęci, niklu, ołowiu i cynku niż w glebach z powierzchni biologicznie czynnych (Z II i Z III).

Tabela 43. Średnia zawartość metali [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] w glebach z poszczególnych odwiertów wykonanych na terenie zakładu Z

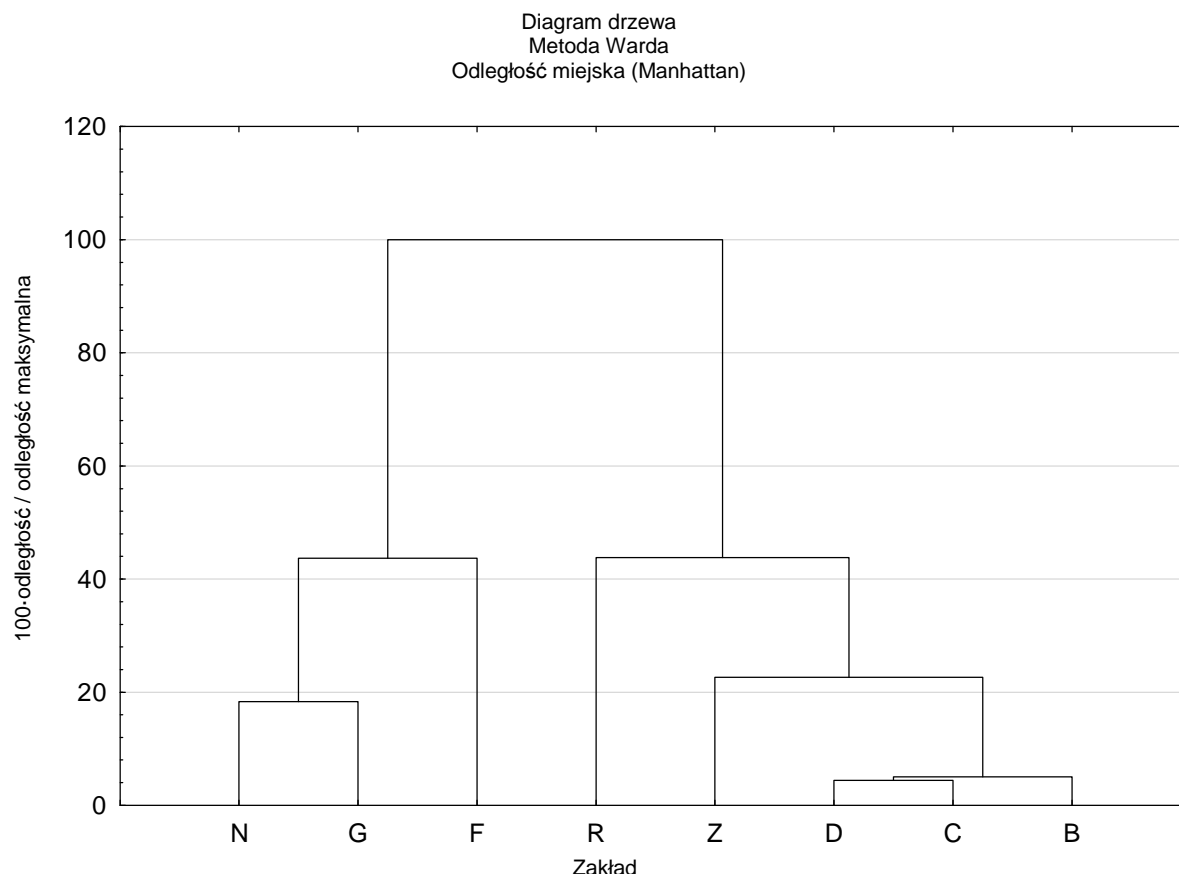
Odwiert	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Z I	14a	0,4a	2 717a	6,2a	0,01b	4,5b	13b	9,2b
Z II	11a	0,7a	2 091a	5,8a	0,08a	10,3a	91a	91a
Z III	13a	0,8a	3 030a	11a	0,07a	7,2ab	44ab	65ab

Średnie oznaczone tymi samymi literami w kolumnie nie różnią się między sobą istotnie, przy poziomie istotności 0,05 (test Kruskala-Wallisa).

4.4.2. Określenie podobieństwa zawartości metali ciężkich na podstawie analizy skupień

Na podstawie wykonanej analizy skupień, przy odległości równej 60, otrzymano dwa duże skupienia (3-elementowe i 5-elementowe), które można rozdzielić na cztery mniejsze,

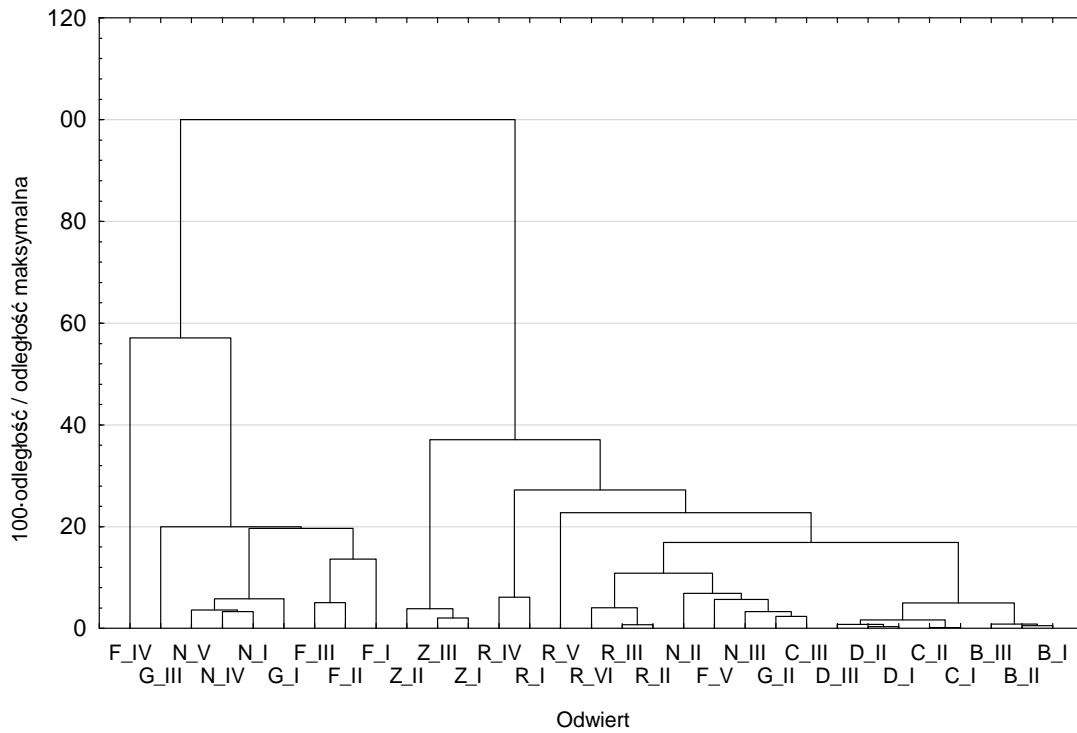
skracając odległość do 40 (rys. 32). Jedno skupienie tworzą gleby z terenu stoczni N i G, drugie – gleby z terenu zakładu produkcji nawozów mineralnych F, trzecie – gleby z terenu zakładu produkcji wyrobów metalowych R. Czwarte skupienie tworzą gleby z terenów zakładów branży spożywczej: drobiarskich D, cukrowni C i browaru B, a także z terenu fabryki kabli Z (rys. 32).



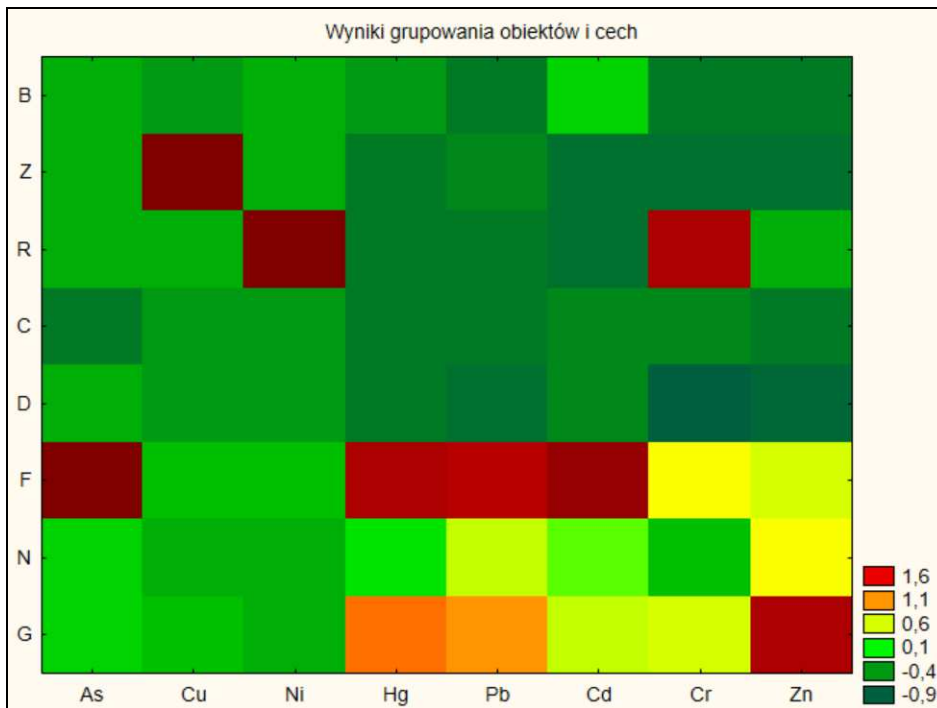
Rys. 32. Dendrogram przedstawiający grupy zakładów utworzone na podstawie zawartości metali w glebach (dla uśrednionych zawartości metali w 8 zakładach)

We wszystkich wykonanych odwiertach w odległości 40 widoczne są trzy skupienia, z których jedno tworzy odwiert F IV z zakładu produkcji nawozów mineralnych F – rys. 33. Wśród pozostałych gleb największe podobieństwo wykazują gleby pochodzące z odwiertów wykonanych na terenie tego samego zakładu, np. browaru (B I i B II), cukrowni (C I i C II), zakładów drobiarskich (D I i D II), zakładu produkcji wyrobów metalowych (R II i R III, R I i R IV), stoczni szczecińskiej (N IV i N I), fabryki kabli (Z I i Z III). Charakterystyczne jest to, że wszystkie odwierty wykonane na terenie zakładów branży spożywczej (B, C, D) tworzą jedno skupienie, co oznacza, że są one do siebie bardzo podobne pod względem średniej zawartości badanych metali w glebach i jednocześnie różnią się od zawartości metali w odwiertach z terenu innych zakładów (rys. 33).

Diagram drzewa
Metoda Warda
Odległość miejska (Manhattan)



Rys. 33. Dendrogram przedstawiający grupy odwiertów utworzone na podstawie zawartości metali w glebach (dla uśrednionych zawartości metali w 31 odwiertach)



Rys. 34. Wyniki grupowania zakładów i zawartości metali w glebach znajdujących się na ich terenie (legenda obejmuje wartości standaryzowane zawartości badanych metali w glebach)

Wyniki analizy grupowania blokowego zakładów (obiektów) i zawartości metali w glebach z ich terenów (cech) pozwoliły na wyróżnienie metali charakterystycznych dla tych zakładów (rys. 34). Dla fabryki kabli Z najbardziej charakterystyczna wśród badanych metali w glebach jest zawartość miedzi. W zakładach produkcji wyrobów metalowych R, w odniesieniu do innych badanych metali, wyróżnia się zawartość niklu i chromu. Teren zakładu produkcji nawozów mineralnych F charakteryzuje wysoka zawartość arsenu, rtęci, ołowiu, kadmu, chromu i cynku w glebach. Na terenie stoczni remontowej G metalami charakterystycznymi są: cynk, rtęć, ołów, kadm i chrom. Teren stoczni N wyróżnia zawartość cynku i ołowiu. W przypadku terenu zakładów branży spożywczej (B, C, D) nie wyróżnia się zawartość żadnego z badanych metali w glebach (rys. 34).

4.4.3. Klasyfikacja zakładów i zawartości metali w glebach na ich terenie na podstawie analizy składowych głównych (PCA)

W wyniku analizy składowych głównych, przeprowadzonej na podstawie macierzy korelacji między zmiennymi wejściowymi (zawartości metali w glebach), stwierdzono, że 65% zmienności zawartości metali w badanych glebach (sumaryczny procent wariancji) wyjaśniają dwa nowo zdefiniowane czynniki (1 i 2). Ich wartości własne wynoszą 4,03 i 1,16 (tab. 44). W analizie pominięto kolejne czynniki, których wartości własne są mniejsze od jedności jako niewnoszące istotnych informacji do opisu danych.

Tabela 44. Nowe czynniki i ich procentowy udział w objaśnieniu zmienności zawartości metali

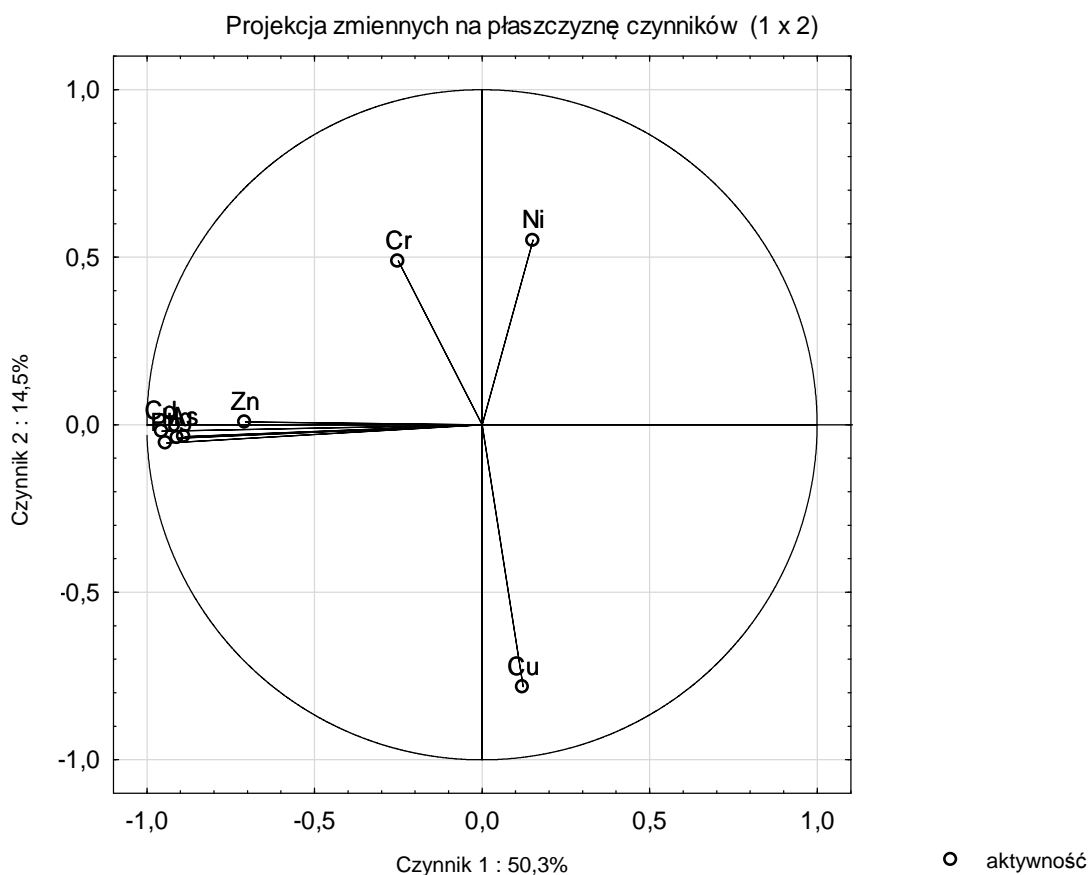
Czynnik	Wartość własna	Procent objaśnianej wariancji	Sumaryczny procent wariancji
1	4,03	50,3	50
2	1,16	14,5	65

W tabeli 45 przedstawiono udział poszczególnych metali w nowo zdefiniowanych czynnikach. W pierwszym czynniku 4 metale mają porównywalny największy udział: kadm (0,23), ołów, (0,22), rtęć (0,21) oraz arsen (0,20). W nowym czynniku drugim natomiast największy udział ma miedź (0,53), a mniejszy, ale także znaczący, nikiel (0,26) i chrom (0,21).

Tabela 45. Udział poszczególnych metali ciężkich w dwóch nowo zdefiniowanych czynnikach

Udział metali	Udział zmiennej na podstawie korelacji	
	czynnik 1	czynnik 2
As	0,20	0,00
Cd	0,23	0,00
Cu	0,00	0,53
Cr	0,02	0,21
Hg	0,21	0,00
Ni	0,01	0,26
Pb	0,22	0,00
Zn	0,12	0,00

Związek między nowymi czynnikami (1 i 2) a zawartością metali jako zmiennymi wejściowymi ilustruje wykres projekcji zmiennych na płaszczyznę czynników (rys. 35).



Rys. 35. Projekcja zmiennych na płaszczyznę dwóch pierwszych składowych głównych

Projekcja zmiennych na płaszczyzny zdefiniowane parami czynników głównych umożliwia określenie parametrów podobnych w badanej zbiorowości i bardzo ją różnicujących. Podobieństwa określono na podstawie kąta między wektorami (im wartość kąta jest bliższa 0° , tym podobieństwo jest większe). W badanej zbiorowości dotyczy to kadmu, ołowiu, rtęci, arsenu i, w mniejszym stopniu, cynku (krótszy wektor na wykresie projekcji). Pozostałe metale (Cr, Ni i Cu) charakteryzują się wyraźną specyfiką zawartości w glebach z terenu analizowanych zakładów. Na tej podstawie można wnioskować, że badaną zbiorowość próbek glebowych, pobranych z terenu wybranych zakładów przemysłowych, najbardziej różnicuje zawartość miedzi, chromu i niklu. Nie wyjaśnia to jednak istniejących powiązań między nimi. Wartość kąta między wektorem Cu a wektorami Ni i Cr jest bliska 180° , co oznacza, że są one skorelowane ujemnie. Wysokiej zawartości miedzi towarzyszy niska zawartość chromu i niklu (i odwrotnie). Przy wartości kąta między wektorami zbliżonej do 90° zmienne uznaje się za ortogonalne (niezależne). Niezależność taką stwierdzono między zawartością chromu, niklu i miedzi a grupą pozostałych silnie ze sobą skorelowanych metali (Cd, Pb, Hg, As i, w mniejszym stopniu, Zn).

Dzięki zdefiniowaniu pierwszego czynnika ustalono duże podobieństwo w zawartości kadmu, ołowiu, rtęci, arsenu oraz, w mniejszym stopniu, cynku w glebach z terenu analizowanych zakładów. Drugi zdefiniowany czynnik pozwolił na wykazanie odrębności w badanej zbiorowości zawartości miedzi, niklu i chromu, która nie jest powiązana z zawartością pozo-

stałych badanych metali. Jednocześnie zawartość miedzi, w stosunku do zawartości chromu i niklu, charakteryzuje związek o charakterze antagonistycznym. Pamiętając jednak o tym, że kompresja danych pozwoliła na ujęcie w dwóch pierwszych czynnikach 65% zmienności opisywanego zjawiska, wnioskowanie to należy uznać za bardzo uproszczone i odnoszące się do grupy analizowanych zakładów, która nielicznie reprezentuje zbiór zakładów przemysłowych.

Przeprowadzona analiza składowych głównych pozwoliła również na wskazanie obiektów, a nawet konkretnych odwiertów wpływających na tak zdefiniowane nowe czynniki objaśniające zmienność zawartości metali w glebach z terenu analizowanych zakładów przemysłowych. W tabeli 46 przedstawiono udział poszczególnych odwiertów w określonych nowych czynnikach.

Tabela 46. Udział odwiertów w nowych czynnikach

Udział odwiertów	Udział zmiennej na podstawie korelacji [%]	
	czynnik 1	czynnik 2
F IV	62,4	0,1
R IV	0,2	17,7
R V	1,9	21,9
Z I	1,8	19,0
Z II	1,1	11,4
Z III	1,4	23,0

W czynniku 1 główny udział ma odwiert F IV (62,4%). Oznacza to, że zawartość kadmu, ołowiu, rtęci i arsenu w badanych glebach najtrafniej opisuje odwiert F IV wykonany na terenie zakładu produkcji nawozów mineralnych F, w pobliżu zakładowego torowiska. W czynniku 2 główny udział mają odwierty wykonane na terenie zakładu wyrobów metalowych R, reprezentujące gleby przykryte pod galwanizernią (R IV, R V) oraz wszystkie odwierty wykonane na terenie neutralizatorni w fabryce kabli Z (Z I–Z III). Odwierty te, wykonane na terenie zakładów branży metalowej, najtrafniej obrazują specyfikę zawartości miedzi, niklu i chromu w badanych zakładach.

5. Dyskusja wyników

5.1. Problemy klasyfikacji badanych gleb

Badane gleby zgodnie z systematyką gleb Polski (Systematyka gleb Polski, 2011) zaliczono do rzędu gleb antropogenicznych (rzęd 11), wytworzonych z różnych materiałów macierzystych modyfikowanych przez człowieka, w tym wypadku w wyniku zabudowy przemysłowej i związanej z nią działalności produkcyjnej. Przypisanie badanych gleb do niższej jednostki systematycznej – typu sprawia pewne trudności. Wszystkie zakłady zlokalizowane są w granicach administracyjnych miast (Szczecina, Gryfic i Recza), co wskazuje na zasadność ich klasyfikacji do typu: urbiziemy. Jednocześnie zakłady te są wyodrębnioną jednostką struktury przestrzennej miasta, przeznaczoną na działalność przemysłową, choć nie zawsze prowadzoną (jak w przypadku stoczni N czy cukrowni C). W zakładach, w których zaprzestano działalności produkcyjnej, nie zdecydowano dotychczas o przeznaczeniu tych terenów na funkcje inne niż przemysłowe (produkcja, usługi, składy).

Na badanych terenach występują wszystkie podtypy gleb urbiziemnych (gleby inicjalne, próchniczne, przekształcone chemicznie, uszczelnione lub przykryte). Do gleb inicjalnych można zaliczyć gleby z terenu browaru B, głęboko przemieszane, niewykazujące obecności poziomów genetycznych, z domieszką artefaktów (miejscami mniejszą od wskazywanej w systematyce ilości wynoszącej 10%) położonych głębiej od podawanej głębokości granicznej wynoszącej 100 cm, co może wynikać z likwidacji skutków nalotów dywanowych na zakład z 1943 r. Do tego samego podtypu kwalifikują się występujące na terenie cukrowni C gleby uformowane sztucznie w postaci nasypów stanowiących dno i obwałowania zbiornika do gromadzenia ścieków spławiakowych, przy czym nie stwierdzono w nich obecności artefaktów, ponieważ elementy zbiornika tworzone są z ziemi spławiakowej powstającej w wyniku mycia buraków.

Do podtypu gleb próchnicznych (o co najmniej 10-centymetrowej warstwie próchnicznej) można zaliczyć glebę z terenu pola irygacyjnego w cukrowni C, chociaż ma ona również znamiona przekształcenia mechanicznego w wyniku wprowadzenia 60-centymetrowej warstwy piasku ułatwiającej infiltrację ścieków. Do tego podtypu, ze względu na miąższość warstwy próchnicznej, można również zaliczyć gleby z terenu zakładów drobiarskich D, zakładu produkcji nawozów mineralnych F, obu stoczni G, N i tereny biologicznie czynne w zakładzie produkcji wyrobów metalowych R.

Wszystkie badane gleby można też zaliczyć do podtypu przekształconych chemicznie, chociaż tylko w przypadku czterech spośród ośmiu badanych zakładów stwierdzono zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi (As, Cu, Ni, Zn) w rozumieniu przepisów prawa¹. Na

¹ Stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej zawartości niektórych spośród badanych metali ciężkich, określonej dla rodzaju gruntów C (tereny przemysłowe) w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU z 2002 r., nr 165, poz. 1359). W rozumieniu tych przepisów glebę lub ziemię uznaje się za zanieczyszczoną, gdy stężenie co najmniej jednej substancji przekracza wartość dopuszczalną.

innych terenach, poza najmniej obciążonymi metalami zakładami branży spożywczej (B, C, D), stwierdzono podwyższoną zawartości niektórych metali w glebach.

Badaniami objęto także gleby uszczelnione i przykryte (ekranosole) pod obiektami technologicznymi zakładu produkcji wyrobów metalowych R, charakteryzujące się zniszczeniem górnego poziomu genetycznego i wprowadzeniem podsypki piasku pod warstwę uszczelniającą w postaci wylewki betonowej. W podtypie tym mieszczą się także gleby na terenie neutralizatorni w fabryce kabli Z, przykryte płytami chodnikowymi. Charakterystyka ekranosoli, uwzględniona w systematyce gleb, wskazuje, że są to gleby o zniszczonych górnych poziomach genetycznych, z ewentualną obecnością obcego materiału zalegającego na pierwotnej glebie (w badanych próbkach na podsypce piaskowej), wzbogacone węglanami, o zasadowym odczynie oraz niezanieczyszczone metalami ciężkimi. Badane ekranosole mają te cechy, z tym wyjątkiem, że są one zanieczyszczone metalami ciężkimi.

W przeprowadzonych badaniach gleb przykrytych stwierdzono występowanie miedzi w ilości przekraczającej zawartość dopuszczalną na terenie fabryki kabli Z i niklu na terenie zakładu produkcji wyrobów metalowych R. To zdecydowanie różni badane gleby od opisanych w systematyce gleb Polski ekranosoli typowych dla typu gleb urbizemnych (Systematyka gleb Polski, 2011).

Badane gleby mają też cechy kwalifikujące je do typu: industrioziemy, które zostały zdominowane przeobrażeniami zachodzącymi w wyniku działalności przemysłowej, głównie ze względu na sposób ich użytkowania (historyczny – w stoczni N czy cukrowni C, lub obecny – w pozostałych zakładach). Nie są to jednak typy przeobrażeń takie jak spowodowane w wielkoobszarowym górnictwie odkrywkowym i głębinowym. W badanych glebach przekształcenia mechaniczne mają charakter bliższy urbizemom. W industrioziemach nie wyróżnia się jednak ekranosoli. Kwalifikacja badanych gleb do urbizemów może budzić pewne wątpliwości, ale przemawia za nią lokalizacja zakładów w granicach administracyjnych miast i uwzględnienie w niej nieobecnych w podtypach industrioziemów gleb uszczelnionych i przykrytych (ekranosoli). Klasyfikację ułatwiłoby uwzględnienie w systematyce gleb sposobu ich użytkowania, podobnie jak w obowiązujących standardach jakości gleby i ziemi, które uwzględniają funkcję pełnioną przez powierzchnię ziemi.

5.2. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych badanych gleb antropogenicznych

Gleby miejskie i badane gleby zakładów przemysłowych funkcjonujących w strukturze przestrzennej miast, mimo różnic w poziomie antropopresji, mają wiele cech wspólnych. Na badanych terenach stwierdzono dominację obojętnego i zasadowego odczynu gleb (w sześciu spośród ośmiu badanych zakładów), co odpowiada typowej charakterystyce miejskich gleb antropogenicznych (Chudecka, 2009; Greinert, 2010; Niedbała i in., 2010). Alkaliczność takich gleb jest związana z gruzowym pochodzeniem warstw nasypowych, które zawierają odłamki węglanowej zaprawy murarskiej neutralizującej naturalne zakwaszenie gleb, oraz z opadem alkalicznych pyłów emitowanych przez miejskie elektrociepłownie (Dusza-Dobek,

2012). Szczególnie wysokim pH charakteryzowały się badane ekranosole (pod wylewką betonową w galwanizerni zakładu R i płytami chodnikowymi neutralizatorni w fabryce kabli Z). Ich alkalizację należy wiązać z wpływem warstwy ekranującej zasobnej w węglan wapnia (Charzyński i in., 2011).

Wyraźną obecność artefaktów (3–15%), charakterystyczną dla gleb miejskich, stwierdzono tylko w glebach z terenu browaru (B). Były to cegły i zaprawa cementowa rozdrobnione w stopniu umożliwiającym wykonanie odwiertu. Ponieważ obecność materiałów budowlanych w znacznym stopniu rozdrobnionych zwiększa zdolności sorpcyjne gleb, a grube frakcje ułatwiają migrację zanieczyszczeń w głąb gleby (El Khalil i in., 2008), można wnioskować, że w glebach badanego browaru panują korzystne warunki do migracji zanieczyszczeń.

Potwierdzona obecność artefaktów tylko w glebach jednego z badanych zakładów (B) nie oznacza, że w pozostałych ich nie było. Materiały budowlane mogły być bardzo rozdrobnione, a ich obecność potwierdza podwyższona zawartość węglanu wapnia na różnych głębokościach (np. w zakładzie produkcji nawozów mineralnych F, stoczniach G i N, zakładzie wyrobów metalowych R). W trakcie prac terenowych napotymano też często na trudności techniczne związane z wykonaniem odwiertów, co mogło wynikać z obecności na różnych głębokościach dużych fragmentów materiałów budowlanych; ten czynnik różnicował głębokość wykonanych odwiertów.

Poza odczynem obojętnym i alkalicznym gleby antropogeniczne na obszarach miejskich mogą mieć także odczyn lekko kwaśny (Karczewska i in., 2009), typowy dla lasów komunalnych i starych miejskich parków (Greinert, 2008). Gleby o takim odczynie występują na terenie zakładu produkcji nawozów mineralnych F. Jeszcze niższe pH, odpowiadające odczynowi kwaśnemu, sporadycznie notowano na terenie zakładów drobiarskich D, przy czym zakres odczynu gleb jest na tym terenie bardzo szeroki, sięgający aż zasadowego, przy dominacji lekko kwaśnego. Biorąc pod uwagę skład granulometryczny piasków luźnych, występujących na terenie zakładów drobiarskich D, lekko kwaśny odczyn jest typowy. Stwierdzany w tym i innych przypadkach odczyn obojętny i alkaliczny wynika z przekształcenia gleb w wyniku użytkowania przemysłowego. Także zakwaszenie pyłów gliniastych na terenie zakładu produkcji nawozów mineralnych F należy uznać za zmodyfikowane pod wpływem specyficznej produkcji z dużym udziałem kwasów technologicznych (siarkowego, fosforowego).

Niższe pH stwierdzano także w warstwie powierzchniowej gleb, co może się wiązać z obecnością pokrywającej je roślinności (Maliszewska-Kordybach i in., 2012). Stwierdzono to w obrębie zakładu produkcji wyrobów metalowych R. Powierzchniowa warstwa gleb zardarnionych charakteryzuje się w tym przypadku niższym pH niż warstwy głębsze i zdecydowanie różni się od stwierdzanych w glebach na terenie tego zakładu wartości pH w powierzchniowych warstwach ekranosoli, pozostających pod wpływem alkalicznej warstwy ekranującej. Przykrycie powierzchni gleby zwartą okrywą roślinną (fitostabilizacja) pełni funkcję ochronną, przeciwerozyjną, stymuluje procesy sorpcji metali w glebie i modyfikuje gospodarkę wodną gleby, zmniejszając zagrożenie wypłukiwania metali (Karczewska i Kabała, 2010). Jest więc dobrą praktyką wprowadzanie i utrzymywanie okrywy roślinnej na terenach zakładów przemysłowych jako warstwy chroniącej glebę przed zanieczyszczeniem, zwłaszcza spowodowanym opadem pyłu.

Warto podkreślić, że w badanych glebach dominuje odczyn obojętny i zasadowy, który wpływa na immobilizację metali w glebie i ogranicza ich ruchliwość (Karczewska i Kabała, 2010). Utrzymywanie odczynu obojętnego, a także doprowadzenie odczynu kwaśnego i lekko kwaśnego gleb na terenie pozostałych zakładów (D, F) do odczynu obojętnego może ograniczyć ruchliwość metali. Alkaliczacja gleb jest jednak niekorzystna dla prawidłowego funkcjonowania roślin (Breś, 2008; Dusza-Dobek, 2012).

Konduktywność badanych gleb mieści się w bardzo szerokim zakresie i jest zróżnicowana między zakładami, w różnych miejscach poszczególnych zakładów i na różnych głębokościach wykonanych odwiertów. Największe wartości konduktywności przyjmuje w zakładzie produkcji nawozów mineralnych F, osiągając $30\,000\ \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w powierzchniowym poziomie gleb w sąsiedztwie silosu materiałów sypkich (prawdopodobnie z powodu wysypywania się przechowywanych materiałów na powierzchnię gleby). Tak wysoka konduktywność nie jest typowa dla gleb na terenie całego zakładu; najczęściej przyjmuje ona wartość ok. $2000\ \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, utrzymującą się do poziomu wody gruntowej (150–180 cm). Przewodnictwo właściwe gleb ma związek z mobilnością metali. Przy wyższej konduktywności zwiększa się mobilność metali, co oznacza, że może wpływać na rozmieszczenie metali w profilach (Zhang i in., 2012). Zanieczyszczone gleby na terenie zakładu produkcji nawozów mineralnych F, jednocześnie zasolone i miejscami także zakwaszone, mogą w związku z tym stwarzać duże ryzyko zanieczyszczenia innych komponentów środowiska, zwłaszcza płytko zalegających wód gruntowych (na głębokości 160–180 cm).

5.3. Ocena zróżnicowania zawartości metali w badanych glebach

W glebach na terenie zakładów przemysłowych stwierdzono szeroki zakres zawartości badanych metali, przy ich dużej zmienności (często powyżej 100%) i najczęściej prawostronnej asymetrii rozkładu, która wskazuje na stosunkowo niewielką liczbę próbek glebowych o bardzo wysokiej zawartości metali. Wysoki poziom zmienności i prawostronna asymetria rozkładu zawartości metali w glebach jest charakterystyczna dla obszarów zanieczyszczonych (Namysłowska-Wilczyńska i Wilczyński, 1997). Stwierdzona zmienność zawartości metali w glebach jest znacznie wyższa od uznawanej za naturalną (współczynnik zmienności 15–20%) – Trafas i in. (2006). Anomalie w postaci bardzo wysokiej zawartości niektórych metali, głównie miedzi, niklu, arsenu, cynku i ołowiu, potwierdzają specyficzny charakter gleb antropogenicznych, wynikający z ich punktowego zanieczyszczenia (Dusza-Dobek, 2012). Generalnie niższy, niż w pozostałych glebach, poziom zmienności zawartości niektórych badanych metali (<100%) stwierdzono w glebach na terenach zakładów branży spożywczej o stosunkowo niskiej ich zawartości, szczególnie w profilach reprezentujących gleby wymieszane (na terenie browaru B i na obwałowaniach zbiornika spławiakowego w cukrowni C).

Zróżnicowanie zawartości badanych metali stwierdzono nie tylko w glebach z terenu poszczególnych zakładów, ale także w ich różnych częściach, a nawet w sąsiadujących war-

stwach gleby pobranej z odwiertów. Taka charakterystyka badanych gleb utrudnia jednoznaczną ilościową ocenę zawartości metali; ta z kolei generuje problem oceny, czy znajdujące się na badanych terenach gleby są zanieczyszczone, a przede wszystkim, gdzie znajdują się przestrzenne i profilowe granice tego zanieczyszczenia. Problem ten jest wskazywany w literaturze przedmiotu w kontekście oceny stanu zanieczyszczenia gleb poprzedzającej zmianę użytkowania przemysłowego na inny typ gospodarowania (Trafas i in., 2006). Uzyskane wyniki zróżnicowania zawartości metali ciężkich w glebach potwierdzają trudną do przewidzenia zmienność cech gleb antropogenicznych, która wymaga – jak się podkreśla w literaturze – bardziej szczegółowych badań od prowadzonych na terenach nieprzekształconych (Drażowski, 2010).

Przekroczenie standardów jakości gleby i ziemi, ustanowionych dla obszarów przemysłowych dla warstwy 0–2 m (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi), a tym samym zanieczyszczenie gleb w rozumieniu przepisów prawa wystąpiło:

– na terenie zakładu produkcji nawozów mineralnych F, gdzie stwierdzono ponadnormatywną zawartość arsenu w glebach ($60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Mimo że odwierty wykonano do głębokości maksymalnie 180 cm (uwarunkowanej w tym wypadku występowaniem wód gruntowych), jednoznaczność tej oceny wynika z poziomu stwierdzonych przekroczeń granicznej zawartości arsenu w badanych glebach (np. w odwiercie wykonanym przy silosie materiałów sypkich graniczna zawartość arsenu została przekroczona 3-krotnie);

– na terenie neutralizatorni w fabryce kabli Z, gdzie stwierdzono ponadnormatywną zawartość miedzi w glebach ($600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) – zarówno w ekranosolach, jak i na badanych powierzchniach biologicznie czynnych. Mimo wyraźnie zmniejszającej się zawartości miedzi w badanych glebach wraz z głębokością bardzo wysoka jej zawartość (od kilku do kilkunastu tysięcy $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) w warstwach do 50 cm głębokości przesądziła o kwalifikacji tych gleb do zanieczyszczonych miedzią;

– na terenie zakładu produkcji wyrobów metalowych R, gdzie stwierdzono przekroczenie granicznej zawartości niklu w glebach ($300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) – w ekranosolach nikłowni na całej głębokości ocenianej zgodnie z przepisami prawa (0–2 m). Zawartość graniczna, w stosunku do stwierdzonej średniej zawartości tego metalu w badanej glebie, została przekroczona ponadczterokrotnie;

– na terenie stoczni remontowej G, gdzie stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej zawartości cynku w glebach ($1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Zawartość graniczna została przekroczona w glebie pochodzącej z odwiertu wykonanego do głębokości 1,9 m, poniżej której występują wody gruntowe. Wysoka zawartość cynku (średnio $1300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) utrzymuje się na całej badanej głębokości, co wyklucza możliwość błędnej kwalifikacji tego terenu do zanieczyszczonego cynkiem z powodu braku informacji o zawartości tego metalu na głębokości 1,9–2,0 m.

Z dużym prawdopodobieństwem można też mówić o przekroczeniu granicznej zawartości ołowiu ($600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) w glebach z terenu zakładu produkcji nawozów mineralnych F. Brak jednoznacznej oceny wynika z bardzo dużych zmian w zawartości tego metalu między warstwami badanej gleby i z występowania jego dużych ilości w glebie (ponad $1600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) – w płytkim odwiercie (do głębokości 40 cm) wykonanym w pobliżu torowiska. Przeszkody

techniczne (infrastruktura podziemna o nieustalonym przeznaczeniu), które wystąpiły podczas wykonywania tego odwiertu, ograniczyły miąższość badanej w tym miejscu gleby i uniemożliwiły jednoznaczną ocenę zanieczyszczenia.

Stwierdzone przekroczenia dopuszczalnych zawartości badanych metali ciężkich, mimo że dotyczą tylko pojedynczych metali (co jest zgodne z wynikami badań przeprowadzonych na innych terenach zanieczyszczonych – Kabir i in., 2012), decydują o zakwalifikowaniu terenu zakładu do obszarów zanieczyszczonych. To obliguje do doprowadzenia gleb do stanu zgodnego z obowiązującymi przepisami. W literaturze przedmiotu podkreśla się, że dopuszczalne zawartości zanieczyszczeń w glebach nie uwzględniają zróżnicowania właściwości gleb i w związku z tym nie przesądzają o istnieniu lub nieistnieniu zagrożenia ekologicznego związanego z możliwym włączeniem tych zanieczyszczeń do obiegu biogeochemicznego (Karczewska i Kabała, 2010). To poddaje pod dyskusję sens obligatoryjnego przeprowadzania procesu oczyszczania gleb w każdym stwierdzonym w niniejszych badaniach przypadku. Przeprowadzenie procesu oczyszczania gleb w funkcjonującym zakładzie przemysłowym byłoby także niezwykle trudne i stanowiłoby ogromne wyzwanie organizacyjne i finansowe.

Zróżnicowanie zawartości metali ciężkich w glebach na terenie badanych zakładów, w niektórych przypadkach, wykazuje związek z obiektami technologicznymi (funkcjonującymi lub niefunkcjonującymi), takimi jak:

– zbiorniki spławiakowe, których obwałowania ziemne zawierają większą ilość miedzi, chromu, rtęci, niklu, ołowiu i cynku niż pozostałe gleby na terenie cukrowni C. Gleba tworząca obwałowania jest ziemią spławiakową oddzielną podczas mechanicznego oczyszczania ścieków spławiakowych. Zawartość metali w ziemi spławiakowej zależy od charakterystyki gleb uprawnych, ale przede wszystkim od sposobu wstępnej obróbki surowca na polu. Coraz częściej stosowane są spalinowe czyszczarko-ładowarki, charakteryzujące się dużym zużyciem paliwa, wynoszącym około $100 \text{ dm}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ uprawy (Gorzelnny i Puchalski, 2008), którego spalanie jest źródłem emisji metali. Tłumaczy to stwierdzony poziom i zróżnicowanie ich zawartości w poszczególnych warstwach badanej gleby;

– nieistniejący już Zakład Antracytowo-Węglowo-Koksowniczy na terenie dawnej Dolnej Wyspy Okrętowej, włączonej do wyspy Gryfia (na terenach dzisiejszej stoczni remontowej G), gdzie później znajdował się magazyn złomu. Gleby na tym terenie charakteryzują się wyższą średnią zawartością arsenu, miedzi, rtęci, niklu i cynku niż pozostałe z terenu stoczni G. Obecność tych metali można wiązać z prowadzeniem na tym terenie przed wojną koksowania węgla. Warto zwrócić uwagę na wysoką zawartość rtęci w badanych glebach (wyższą niż w typowo stoczniowej części zakładu i wyższą od zawartości rtęci w glebach innej badanej stoczni – N) – metalu charakterystycznego dla surowców węglowych (Lorenz i Grudziński, 2007). Nie można jednak stwierdzić, jaka część rtęci pochodzi z późniejszego składowania złomu i z działalności stoczniowej prowadzonej na powierzchni, z której pobrano próbki;

– galwanizernia z trzema halami: chromowni, niklowni i cynkowni (na terenie zakładu wyrobów metalowych R), których działalność wpłynęła na istotnie wyższą zawartość chromu i niklu w ekranosolach pod tymi obiektami oraz na wyższą zawartość miedzi w glebach

z powierzchni biologicznie czynnej. Obecność wysokiej zawartości chromu, niklu i miedzi w glebach wiąże się ze stosowaniem w zakładzie popularnej trójwarstwowej powłoki ochronno-dekoracyjnej: miedź–nikiel–chrom (Rogowska, 2008). Specyfikę wysokich ładunków tych metali, a także dodatkowo cynku, powiązanych z działalnością zakładu, potwierdzają badania zmian ich koncentracji w osadzie czynnym komunalnej oczyszczalni ścieków w Reczu, do której trafiają podczyszczone ścieki z galwanizerni (Dusza i in., 2004);

– neutralizatornia zużytego kwasu siarkowego stosowanego do oczyszczalnia walcówki miedzianej w fabryce kabli Z; funkcjonowanie neutralizatorni spowodowało wzrost zawartości miedzi w ekranosolach poletek neutralizacyjnych i glebach przyległych do obiektu. Wysoka zawartość miedzi w glebach jest związana z jej dużą ilością w zużytym do czyszczenia walcówki kwasie siarkowym oraz w osadzie poneutralizacyjnym (około 40% Cu) – Kiepas-Kokot i Zabłocki (1999). Procesy te zastąpiono stosowaniem tworzyw sztucznych do ochrony walcówki przed utlenianiem. Gleby z terenu neutralizatorni wyróżnia bardzo wysoka zawartość miedzi, w odniesieniu do innych części tego zakładu (Zabłocki i Kiepas-Kokot, 2001).

W pozostałych badanych przypadkach wyższa zawartości metali w glebach nie została powiązana z konkretnym źródłem w postaci obiektu lub etapu procesu technologicznego. Może to wskazywać na związek zawartości metali w glebach ze zdarzeniami przypadkowymi lub nielegalnymi praktykami w gospodarowaniu ściekami i odpadami. Przyczyny wyższej zawartości metali, wynikające z wykorzystywania na terenie zakładów odpadów i ścieków przemysłowych, potwierdzają wyniki badań prowadzonych na terenach poprzemysłowych (Dzidowska i Puła, 2009). Tym samym przyczynom, związanym z gospodarowaniem ściekami i odpadami, przypisuje się w dużym stopniu zróżnicowanie charakterystyki gleb antropogenicznych (Wardas i in., 2007).

Na terenie każdego z badanych zakładów, w okresie przed wykonaniem badań, funkcjonowała zakładowa ciepłownia opalana węglem. W obecnie funkcjonujących zakładach (w sześciu spośród ośmiu badanych) zostały one w ostatnich latach zastąpione nowoczesnymi ciepłowniami zasilanymi gazem. Stare zakładowe ciepłownie węglowe były źródłem emisji gazowych i pyłowych oraz miejscem powstawania odpadów paleniskowych. Oddziaływanie zorganizowanych emisji gazowych i pyłowych, ze względu na wysokość emitora (od kilkunastu do 20 m), dotyczyło przede wszystkim terenów otaczających badane zakłady. Wpływ na gleby na terenie zakładów wiązał się z zagospodarowywaniem odpadów paleniskowych (popiołów i żużli) na ich powierzchni, zwłaszcza podczas utwardzania nimi wewnętrznych dróg zakładowych. Charakterystyczne dla odpadów paleniskowych są metale występujące w węglu, głównie miedź, cynk, ołów i kadm (Balaceanu i in., 2011). Wywiady środowiskowe prowadzone w trakcie badań wskazują, że lista metali rozpraszanych na terenie zakładów wraz z odpadami paleniskowymi może być znacznie dłuższa, a zawartość tych metali może znacznie przewyższać ich zawartość w węglu. Wynika to z technicznej możliwości spalania wraz z węglem (głównie w latach 70.–90. XX w.) odpadów przemysłowych, np. w fabryce kabli Z – zużytej emulsji ciągniczej zanieczyszczonej miedzią.

Bardzo prawdopodobne jest również występowanie dużych ilości metali w glebach, w przypadku których nie prowadzi się żadnych procesów technologicznych lub operacji technicznych, na których nie składa się surowców ani nie magazynuje odpadów. Przykładem

jest teren stoczni szczecińskiej N, na którym wykonano pięć odwiertów. Żadnemu z wykonanych odwiertów nie przypisano lokalizacji związanej z konkretnym obiektem technologicznym o wysokim ryzyku zanieczyszczenia, co wynika ze specyfiki produkcji prowadzonej w dużej części poza halami i innymi obiektami technologicznymi. Odwierty wykonano na powierzchniach biologicznie czynnych (zieleńcach zakładowych) sąsiadujących z budynkami (zarządu, stołówki), magazynami, powierzchniami składowymi i pochylniami. Na żadnej z wytypowanych powierzchni w czasie prowadzenia badań nie stwierdzono występowania wysokiego narażenia gleby na zanieczyszczenie. W przebadanych próbkach glebowych z poszczególnych odwiertów, wykonanych na terenie tego zakładu, silnie zróżnicowana była zawartość arsenu – od najniższej ($5,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) przy pochylni Wulkan, średniej ($14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) przy stołówce zakładowej, do wysokiej ($25\text{--}28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) przy pochylni Nowa Odra, budynku zarządu i jednym z zakładowych magazynów. Stwierdzone zróżnicowanie zawartości arsenu nie miało związku z przebiegiem procesu technologicznego produkcji statków. Niewykluczone, że przyczyną tego stanu jest wcześniejsze, niż stwierdzone w okresie prowadzenia badań, zagospodarowanie terenu albo że wynika to z przemieszczania mas ziemnych na terenie zakładu podczas jego odbudowy po zniszczeniach wojennych lub z późniejszej przebudowy. W zakładzie nie prowadzono też rejestru zdarzeń awaryjnych związanych z zanieczyszczeniem powierzchni ziemi, który mógłby pomóc w ustaleniu przyczyn wysokiej zawartości metali w glebach.

Obecny stan zagospodarowania terenu zakładu nie jest wystarczającym kryterium wyboru miejsc pobierania próbek glebowych do badań. Brak historycznej dokumentacji zdarzeń powodujących zanieczyszczenie gleby, z jakim spotkała się autorka pracy w każdym z zakładów, przy dużej dynamice zmian na ich terenie, wskazuje na zasadność losowego wyboru miejsc badania gleb.

Tylko na terenie jednego z badanych zakładów (w browarze B) nie stwierdzono zróżnicowania w średniej zawartości metali określonej w próbkach pochodzących z wykonanych odwiertów. Średnia zawartość metali w glebach na terenie tego zakładu jest niska, podobnie jak współczynnik zmienności ich zawartości (nie większy niż 70%). Przy tym jest to niewielki zakład (6,5 ha), o symbolicznym wręcz udziale powierzchni biologicznie czynnej. Przyczyną braku zróżnicowania średniej zawartości metali w glebach może być głębokie wymieszanie gleby podczas usuwania szkód po nalotach dywanowych z okresu II wojny światowej. Świadczy o tym obecność artefaktów na wszystkich głębokościach odwiertów glebowych i ich zwiększający się udział wraz z głębokością.

5.4. Analiza profilowego rozmieszczenia metali w badanych glebach

W większości przypadków (61% odwiertów) w profilowym rozmieszczeniu metali nie potwierdzono istnienia prostoliniowej zależności między zawartością metali a głębokością gleby. Jeśli jednak taki związek wystąpił, to jest on ujemny, co wskazuje, że zawartość metali maleje wraz z rosnącą głębokością. W tym przypadku zanieczyszczenie ma charakter odgór-

ny. Przykładami takiego rozmieszczenia metali jest np. zawartość arsenu w glebach z odwiertu F II na terenie zakładu produkcji nawozów mineralnych F, kadmu na terenie tego samego zakładu, ale w innym odwiercie (odwiert F I), ołowiu w glebie na terenie stoczni remontowej G (odwiert G I) czy miedzi w ekranosolu na terenie neutralizatorni w fabryce kabli Z (odwiert Z I).

W przypadkach, w których nie stwierdzono prostoliniowej zależności między zawartością metali w badanych glebach a głębokością, profilowe rozmieszczenie metali ma następujący układ (w nawiasach podano symbol nazwy metalu i oznaczenie odwiertu):

- najbardziej zanieczyszczona jest warstwa położona w profilu najgłębiej (np. As – F I, Hg – F I);
- najbardziej zanieczyszczona jest warstwa w środkowej części profilu (np. Pb – F I, Cr – R I);
- w profilu występują dwie warstwy o wyraźnie wyższej zawartości metali na różnych głębokościach (np. Hg – F II, Zn – G II, Ni – R III);
- brak prawidłowości w rozmieszczeniu warstw o wysokiej zawartości metali w profilu, z wyraźnymi wahaniami w poszczególnych warstwach (Cr – R IV).

Stwierdzany brak zależności między zawartością metali a głębokością gleby utrudnia prawidłowe opróbowanie terenu, gwarantujące dużą wiarygodność wyników i prawidłowość oceny stanu zanieczyszczenia gleb (Florencka i Wojtanowicz, 2006). Dodatkowo w tym samym odwiercie mogą występować takie same lub podobne układy rozmieszczenia profilowego kilku metali (np. zawartość Hg, Pb, Zn w glebie z odwiertu G II), lub zawartość poszczególnych metali w profilu jest rozmieszczona inaczej (np. zawartość As, Cd, Pb w glebie z odwiertu F I), co wskazuje na różne źródła metali lub różny czas powstania zanieczyszczenia.

Interesujący jest przykład profilowego rozmieszczenia metali w glebie z odwiertu wykonanego na terenie wyspy, na której znajduje się stocznia remontowa G. Najwyższą zawartość metali w tym wypadku stwierdzono w warstwie piasku graniczącej z gytą węglanową – na głębokości 110–150 cm.

W badanych glebach na skutek wielu nakładających się wzajemnie źródeł zanieczyszczenia gleb metalami i różnych sposobów ich przemieszczania (np. w wyniku migracji, mieszania, przenoszenia, nanoszenia warstw czystego lub zanieczyszczonego materiału) nie jest możliwe ustalenie typowego dla badanych gleb wzorca rozmieszczenia metali. Nawet w przypadku jednego zakładu może występować ich wiele, a w pojedynczych odwiertach rozmieszczenie poszczególnych metali może być różne. Uzyskany obraz profilowego rozmieszczenia metali w badanych glebach jest znacznie bardziej złożony, niż często wskazywany dla gleb pozostających pod wpływem zanieczyszczeń przemysłowych deponujących z atmosfery, które kumulują się w wierzchnich warstwach gleb. Ich podwyższone zawartości stwierdza się najczęściej do głębokości nie większej niż 30–40 cm (Trafas i in., 2006). Ustalone w badaniach rozmieszczenie zawartości metali, w których warstwy zanieczyszczone często występują w środkowej lub dolnej części profilu, wskazuje, że w przypadku gleb z terenów przemysłowych analiza warstwy powierzchniowej gleb nie jest wystarczająca do oceny stanu zanieczyszczenia. Tak jak wysokie zawartości metali, stwierdzone w powierzchniowej warstwie gleb, nie muszą wskazywać na ich głębsze występowanie, tak samo ich niska zawar-

tość w warstwach powierzchniowych nie wyklucza wzbogacenia w metale warstw położonych głębiej. Warto podkreślić, że w nielicznych publikowanych wynikach badań z terenów przemysłowych, najbardziej zbliżonych do objętych niniejszymi badaniami, wysokie zawartości metali, często przekraczające ich zawartości graniczne, występują na dużych głębokościach, np. 4 m (Dzidowska i Puła, 2007). Na duże prawdopodobieństwo występowania metali na większych głębokościach, niż zbadane (maksymalnie 3,7 m), w ilości przekraczającej wartości graniczne, wskazują wysokie zawartości niektórych metali w próbkach glebowych pobranych z dolnej części badanych odwiertów, np. zawartość arsenu na terenie zakładu produkcji nawozów mineralnych F – ponad $700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, stwierdzana na poziomie występowania wód gruntowych – na głębokości 180 cm.

Profilowe rozmieszczenie metali w glebach przekształconych mechanicznie (wymieszanych) może być równomierne, tak jak w odwiercie wykonanym na obwałowaniu zbiornika spławiakowego (odwiert C III) w cukrowni C, gdzie nanoszono warstwy bardzo podobnego materiału. Równomierność ta może być jednak zakłócona poprzez występowanie warstwy (lub warstw) o wyższej zawartości metali, znajdującej się w różnych częściach profilu (np. w dolnej – jak zawartość niklu, lub górnej – jak zawartość ołowiu i cynku w odwiercie B III – na terenie browaru B). Mieszanie gleb ma charakter zdarzenia (lub zdarzeń), po którym gleby dalej mogą podlegać przekształceniom chemicznym wynikającym z akumulacji kolejnych ładunków metali.

5.5. Wpływ przykrycia powierzchni na zawartość i rozmieszczenie metali w glebach

W ramach przeprowadzonych badań podjęto próbę oceny, czy stosowane w obiektach technologicznych uszczelnienia powierzchni stanowią ochronę gleb przykrytych (ekranosoli) przed ich zanieczyszczeniem. Usunięcie istniejących uszczelnień (przykryć) i zbadanie właściwości znajdujących się pod nimi gleb było możliwe na terenie dwóch zakładów i ich charakterystycznych obiektów stwarzających wysokie ryzyko zanieczyszczenia gleb metalami: miedzią w neutralizatorni kwasu siarkowego w fabryce kabli Z oraz niklem, chromem, cynkiem i miedzią w halach galwanizerni zakładu wyrobów metalowych R.

Gleby przykryte podlegają oddziaływaniu warstwy ekranującej (przykrywającej), w zależności od rodzaju materiału, z jakiego została wykonana, jej miąższości i czasu eksploatacji. W niniejszych badaniach przykrycie gleby na terenie dwóch badanych zakładów zostało wykonane z materiałów cementowych (płyty chodnikowe i wylewka betonowa) o różnej miąższości (odpowiednio 5 i około 20 cm). Rodzaj zastosowanego materiału tłumaczy stwierdzoną alkalizację gleby i jej wzbogacenie w węglan wapnia, zwłaszcza warstw podsypki piaskowej pod uszczelnieniem. Na terenie neutralizatorni w fabryce kabli Z alkalizację naturalnie kwaśnych gleb piaszczystych dodatkowo nasilało stosowanie mleka wapiennego do zobojętniania odczynu zużytego kwasu siarkowego. Przekształcenia te są typowe dla ekranosoli, choć w środowisku miejskim ich alkalizację i wysoką zawartość węglanu wapnia czę-

ściej wiąże się z obecnością wymieszanych z glebą materiałów budowlanych i gruzu (Charzyński i in., 2007).

Badane uszczelnienia gleby różnią się w zależności od sposobu ich wykonania. W galvanizerni w zakładzie produkcji wyrobów metalowych (R) jest to uszczelnienie lite, natomiast w neutralizatorni na terenie fabryki kabli Z między płytami chodnikowymi, umieszczonymi na powierzchni gleby, występują kilkunastomilimetrowe szczeliny, które mogły mieć wpływ na migrację metali w głąb gleby. Neutralizatornię wykorzystywano w procesie produkcji kabli w zakładzie Z przez ponad 40 lat, co wpłynęło na zagęszczenie materiału szczelinowego. Zagęszczanie to postępuje w miarę upływu czasu, ograniczając migrację zanieczyszczeń (Burghardt i Khanna, 2010), szczególnie jeśli towarzyszy temu procesowi wzrost zawartości materii organicznej w materiale szczelinowym (Nehls i in., 2007). Związki miedzi do gleby na terenie neutralizatorni w fabryce kabli Z migrowały przez powierzchnię płyt i szczeliny. Natomiast w przypadku terenów przyległych do zanieczyszczenia gleby dochodziło głównie poprzez rozwiewanie osadu poneutralizacyjnego. Sam osad charakteryzuje się około 40-procentową zawartością miedzi (Kiepas-Kokot i in., 2005). Jego obecność na powierzchni poletek neutralizacyjnych, szczególnie w stanie suchym, można więc uznać za istotne źródło zanieczyszczenia gleb miedzią. Nie można też wykluczyć, że odpad ten był zakopywany na terenie neutralizatorni i w jej otoczeniu. Zarówno powierzchnie przykryte, jak i biologicznie czynne pozostawały także pod wpływem opadów atmosferycznych. W efekcie ukształtował się podobny poziom średniej zawartości miedzi w glebach uszczelnionych i nieuszczelnionych ($2000\text{--}3000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) na terenie neutralizatorni w fabryce kabli Z. Zbliżona była też rozpiętość zawartości tego metalu w glebach przykrytych i glebach z powierzchni biologicznie czynnych.

Na powierzchni biologicznie czynnej badanej neutralizatorni, szczególnie przy drodze dojazdowej do poletek neutralizacyjnych (odwiert Z II), stwierdzono wyższą zawartość rtęci, niklu, ołowiu i cynku niż w glebie pod uszczelnieniem. Wysoka zawartość tych metali w powierzchniowej warstwie gleb, wyraźnie malejąca wraz z głębokością, wskazuje na źródło zanieczyszczenia pochodzące z depozycji metali z atmosfery. Źródłem tych metali mogły być procesy spalania paliw ciekłych w silnikach pojazdów, wykorzystywanych do obsługi obiektu. Wysoką zawartością ołowiu charakteryzował się też osad poneutralizacyjny, w którym we wcześniejszych badaniach stwierdzono zawartość ołowiu w zakresie $717\text{--}9790\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, podobną do występującej w zagęszczonym materiale szczelinowym (Kiepas-Kokot, 2000). Rozwiewanie tego osadu mogło być przyczyną wzrostu zawartości ołowiu w glebach przyległych do obiektu.

W badaniach modelowych wykazano dużą skuteczność zatrzymywania ołowiu w warstwie betonowego uszczelnienia ($57\text{--}85\%$) – Lerget i Colandini (1999), co tłumaczy jego niską zawartość, na poziomie kilkunastu $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, w glebie pod uszczelnieniem i potwierdza dużą sorpcję ołowiu w betonowej warstwie ekranującej. Także badania prowadzone na powierzchniach parkingowych wskazują, że najbardziej efektywne w zatrzymywaniu metali, zwłaszcza ołowiu, są uszczelnienia z dużym udziałem węgla wapnia (Dierkes i in. 2005), które występują na obszarze objętym badaniami. W badaniach Lergeta i Colandini (1999) stwierdzono natomiast niewielką sorpcję miedzi, która migrowała przez betonową warstwę

ekranującą w głąb gleby wraz z infiltrującą wodą, co z kolei tłumaczy wysoką zawartość tego metalu w badanej glebie pod uszczelnieniem z płyt na terenie neutralizatorni fabryki kabli Z.

W badanym ekranosolu z terenu neutralizatorni w fabryce kabli Z obserwuje się duże podobieństwo profilowego rozmieszczenia miedzi do występującego w glebie z powierzchni biologicznie czynnej. W obu wypadkach stwierdzono wysoką i stopniowo zmniejszającą się wraz z głębokością gleby zawartość miedzi. Stwierdzona natomiast niższa zawartość miedzi w warstwie organicznej gleby leśnej wynika z tego, że kształtowała się ona także po zamknięciu obiektu.

Z kolei pod betonową wylewką w galwanizerni (chromowni, niklowni i cynkowni) zakładu wyrobów metalowych R odnotowano zróżnicowaną zawartość chromu i niklu w glebach. Średnia zawartość chromu była najwyższa w glebie pochodzącej z odwiertu wykonanego w chromowni ($263 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Różniła się ona znacznie nie tylko od zawartości tego metalu w glebach z powierzchni biologicznie czynnych poza obiektem galwanizerni, ale także od zawartości stwierdzonej w ekranosolach z sąsiadujących hal – z niklowni ($3,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) i cynkowni ($25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Najwyższą zawartość niklu ($1403 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) stwierdzono pod posadzką w niklowni, przy czym – podobnie jak w przypadku chromu – zawartość ta różniła się od stwierdzonej w glebach przykrytych z terenu chromowni i cynkowni.

Stwierdzony stan wskazuje na bardzo dużą zmienność krótkodystansową zawartości metali w badanych glebach przykrytych. Zmienność ta była obserwowana także poza obiektem galwanizerni na powierzchniach biologicznie czynnych, gdzie szczególnie zawartość chromu była silnie zróżnicowana w glebach z poszczególnych odwiertów; w każdym przypadku była jednak niższa niż w ekranosolu z chromowni. Charakterystyczna dla badanych gleb jest także zawartość miedzi – wyższa w glebach z powierzchni biologicznie czynnych ($175\text{--}200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) niż w ekranosolach ($10\text{--}90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Rozmieszczenie metali w profilach gleb przykrytych było różne. Pod warstwą ekranującą gromadziły się największe ilości metali (np. Ni – odwiert R V, Cu – odwiert Z I) albo w całym profilu pod tą warstwą notowano wahania w zawartości metali nietworzące czytelnego układu (Cr – odwiert R IV).

Przeprowadzone badania dotyczą akumulacji wybranych metali w glebach w konkretnym czasie, wynikającej z wieloletniej działalności przemysłowej. Nie pozwalają na ocenę wpływu uszczelnienia gleby na zawartość metali ciężkich ani na prognozowanie dalszych zmian w ich zawartości. Jednoznacznie wskazują jednak, że gleb przykrytych, szczególnie pod obiektami technologicznymi (nie badano uszczelnień dróg zakładowych i powierzchni magazynowych), nie należy traktować jako nienarażonych na zanieczyszczenie i pomijać ich w badaniach.

Badane ekranosole różnią się od gleb przykrytych opisanych w systematyce gleb Polski jako niezanieczyszczone metalami ciężkimi (Systematyka gleb Polski, 2011). Ekranosole obiektów przemysłowych ze względu na ich szczególne narażenie na kontakt z dużym ładunkiem metali mogą być bardziej zanieczyszczone niż gleby z powierzchni biologicznie czynnych na terenie zakładów przemysłowych. Warto podkreślić, że mimo iż uszczelnienie powierzchni gleb generalnie uznaje się za jedną z przyczyn ich degradacji (Charzyński i in., 2007), w warunkach wysokiego narażenia na zanieczyszczenie, tak jak w niniejszych bada-

niach, uszczelnienie jest raczej formą ochrony gleb przed zanieczyszczeniem, choć nie w każdym przypadku skuteczną.

5.6. Wytypowanie charakterystycznych dla specyficznej produkcji zakładów metali ciężkich występujących w badanych glebach

Niektóre badane gleby wyróżniają się w analizowanej grupie wyższą od pozostałych średnią zawartością poszczególnych metali w glebach. Dla gleb z terenu zakładu produkcji nawozów mineralnych F takim wyróżnikiem jest wyższa średnia zawartość arsenu ($123 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) i kadmu ($6,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), dla gleb z terenu fabryki kabli Z jest to zawartość miedzi ($2613 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), a dla gleb z terenu zakładu wyrobów metalowych R – zawartość chromu ($86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) i niklu ($348 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Wymienione metale są silnie powiązane z realizowanymi w tych zakładach procesami produkcyjnymi. Arsen i kadm są składnikami fosforytów wykorzystywanych w produkcji kwasu fosforowego stanowiącego podstawowy komponent wieloskładnikowych nawozów mineralnych. Miedź w postaci walcówki miedzianej jest podstawowym surowcem do produkcji kabli, a chrom i nikiel są składnikami cieczy galwanicznych wykorzystywanych w procesie ochronno-dekoracyjnego pokrywania wyrobów metalowych. Wysoka zawartość niektórych metali w glebach jest więc ściśle związana ze specyfiką procesów produkcyjnych, głównie z wykorzystywanymi surowcami oraz materiałami (fosforytami, walcówką miedzianą, galwanotechnicznymi roztworami procesowymi) i zależy od sposobów postępowania ze ściekami technologicznymi (np. ze zużytymi cieczami galwanotechnicznymi) oraz z odpadami przemysłowymi (np. z osadem po neutralizacji zanieczyszczonego miedzią kwasu siarkowego).

Metody klasycznej analizy statystycznej nie pozwoliły na wytypowanie wszystkich metali charakterystycznych dla procesów produkcyjnych, szczególnie tych, które nie wyróżniają się ekstremalnie wysoką zawartością, w porównaniu z metalami z terenu innych zakładów badanej grupy. Ze względu bowiem na wiele badanych jednocześnie cech celowe wydało się zastosowanie analizy skupień, w szczególności grupowanie blokowe obiektów (zakładów) i ich cech (zawartości poszczególnych metali w glebach). Dzięki przeprowadzonej analizie wydłużono listę metali charakterystycznych dla produkcji nawozów mineralnych o rtęć, ołów, chrom i cynk. Jednocześnie uchwycono specyfikę zanieczyszczenia gleb na terenach stoczniowych cynkiem i ołowiem (w mniejszym stopniu rtęcią, kadmem i chromem).

W efekcie dzięki wykorzystanym metodom analitycznym za metale charakterystyczne dla gleb z terenu analizowanych zakładów produkcyjnych uznano:

- w przypadku zakładu produkcji nawozów mineralnych F: As, Cd, Hg, Pb, Cr, Zn;
- w przypadku zakładu produkcji wyrobów metalowych R – Cr, Ni;
- w przypadku neutralizatorni fabryki kabli Z – Cu;
- w przypadku stoczni remontowej G – Zn, Hg, Pb, Cr, Cd;
- w przypadku stoczni szczecińskiej N – Zn, Pb.

Obróbka surowców i produktów metalicznych (ochronno-dekoracyjne pokrywanie metali, wyciąganie walcówki miedzianej, czyszczenie i zabezpieczanie antykorozyjne stali

stoczniowej) w sposób oczywisty wiąże się z ryzykiem zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi. Przetwarzanie minerałów na nawozy wieloskładnikowe nie stanowiło jednak istotnej przesłanki do uznania, że spowoduje polimetaliczne silne wzbogacenie gleb w As, Cd, Hg, Pb, Cr, Zn na poziomie porównywalnym z oddziaływaniem galwanizerni. W przypadku badanych zakładów branży spożywczej nie wyróżniono metali charakterystycznych. Na etapie planowania badań (analizy surowców, procesów i produktów) przewidywano występowanie niskich i mało zróżnicowanych zawartości metali w glebach na terenie zakładów tej branży.

Stwierdzone w badaniach powiązanie zawartości wybranych metali w glebach z terenów zakładów przemysłowych z procesami produkcyjnymi, w szczególności z gospodarką surowcami, ściekami i odpadami, wskazuje na zasadność odróżniania w ocenie wpływu zakładów przemysłowych ich oddziaływania na wewnętrzne elementy środowiska od oddziaływania zewnętrznego (wykraczającego daleko poza granice zakładów) wynikającego głównie z emisji gazowych i pyłowych. Niekorzystne oddziaływanie na środowisko wewnętrzne najbardziej trwale zapisuje się w charakterystyce gleb, które posiadają zdolności do akumulacji zanieczyszczeń. Chociaż w dużym stopniu ogranicza się do wewnętrznej przestrzeni zakładów (z możliwością migracji do wód), może dotyczyć znacznie wyższego poziomu przekształcenia gleb niż obserwowane w otoczeniu zakładów przemysłowych.

5.7. Klasyfikacja badanych zakładów pod względem zawartości metali w glebach

Analizowane zakłady przemysłowe reprezentują ten sam typ użytkowania powierzchni ziemi, ale nie stanowią jednorodnej grupy pod względem zawartości badanych metali ciężkich w glebach. Zawartość metali ciężkich w glebach jest powiązana z rodzajem prowadzonej w zakładach działalności przemysłowej. Najwyższe zawartości niektórych metali w glebach stwierdzono na terenie zakładu produkcji wyrobów metalowych R, zakładu produkcji nawozów mineralnych F oraz fabryki kabli Z. Najniższe i generalnie podobne zawartości metali stwierdzono w glebach na terenie zakładów reprezentujących branżę spożywczą (cukrowni C, zakładów drobiarskich D, browaru B). Duże podobieństwo pod względem zawartości metali w glebach wykazano też na terenie obu badanych stoczni (szczecińskiej N i remontowej G). Wykazano podobieństwo między zawartością badanych metali w glebach z odwiertów wykonanych na terenie tego samego zakładu, co podkreśla specyfikę poszczególnych badanych zakładów.

Przeprowadzona analiza PCA wskazuje, że specyfikę zanieczyszczenia gleb z terenów badanych zakładów przemysłowych najtrafniej określają profile glebowe z tych terenów, na których stwierdzono przekroczenie dopuszczalnych zawartości metali dla obszarów przemysłowych, tj. z terenu zakładu produkcji nawozów mineralnych F, zakładu produkcji wyrobów metalowych R i neutralizatorni w fabryce kabli Z. Wymienione zakłady i wyróżnione w nich profile, wraz ze specyficznymi dla ich gleb metalami, najbardziej różnią się od pozostałych pod względem zawartości metali w glebach. Można je w związku z tym nazwać obiektami odległymi (wyraźnie różniącymi się od grupy pozostałych analizowanych zakładów). Stwier-

dzzone na ich przykładzie odrębności wskazują, że zanieczyszczenie gleb z terenów przemysłowych nie ma charakteru jednorodnego i że na obszarach poddanych wieloletniemu oddziaływaniu przemysłu może wystąpić wyraźne zróżnicowanie, które nie pozwala traktować ich jako zbiorowości o podobnych cechach. O zróżnicowaniu tym decydują zakłady, w których procesy produkcyjne opierają się na wykorzystaniu i obróbce metali w procesie technologicznym. Informacje uzyskane w toku badania gleb o największym narażeniu na zanieczyszczenie metalami (w badanym przypadku przez zakłady zajmujące się produkcją wyrobów metalowych – Z, R i nawozów mineralnych – F) są najbardziej typowe dla charakterystyki zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi na terenach zakładów przemysłowych.

Ustalone w badaniach wzbogacenie gleb w niektóre metale ciężkie na terenach wybranych zakładów przemysłowych i wytypowanie metali charakterystycznych wiąże się z pewnymi ograniczeniami wynikającymi z analizy stanu w konkretnym czasie. Analiza gleb z terenu badanych zakładów jest zapisem stanu wynikającego z wieloletniej działalności przemysłowej prowadzonej z wykorzystaniem technologii, które często nie są już stosowane.

6. Podsumowanie

1. W badanych glebach generalnie odnotowano duże zróżnicowanie zawartości metali ciężkich między zakładami, jak również w granicach poszczególnych zakładów, a nawet między sąsiadującymi warstwami gleb w poszczególnych odwiertach.

2. Wysoka zawartość metali ciężkich w glebach może być związana z funkcjonowaniem niektórych obiektów technologicznych na terenie zakładów, np. hal produkcyjnych, składowisk odpadów i zbiorników ścieków. Może też wynikać z nierejestrowanych zdarzeń (rozlewów, wycieków), niewłaściwego gospodarowania ściekami i odpadami lub wykorzystywania terenów otwartych do prowadzenia operacji technicznych (np. usuwania korozji). Ustalenie przyczyn wysokich zawartości metali w glebach z terenu zakładów przemysłowych utrudniają zmieniające się w czasie funkcje poszczególnych obiektów, procesy technologiczne i stan zabudowy.

3. Profilowe rozmieszczenie metali w glebach z terenu zakładów przemysłowych nie ma jednego typowego wzorca. Najczęściej nie jest ono uporządkowane i nie wykazuje kierunkowego trendu zmian (wzrostu lub zmniejszania się) zawartości metali w glebach wraz z ich głębokością. Rozmieszczenie metali może być skutkiem ich migracji, ale także wymieszania i przemieszczania zanieczyszczonych warstw gleby na terenie zakładu.

4. Uszczelnienie i przykrycie gleby w warunkach jej narażenia na wysokie ładunki metali (w halach produkcyjnych, obiektach gospodarki odpadami) nie gwarantuje ochrony gleby przed zanieczyszczeniem. Ekranosole w obiektach technologicznych mogą zawierać bardzo wysokie zawartości metali ciężkich – zarówno pod powierzchnią jednolitą (np. wylewką betonową), jak i szczelinową (np. z płyt chodnikowych).

5. Najbardziej charakterystycznym metalem w glebach na terenie fabryki kabli Z jest miedź. Na terenie zakładu produkcji wyrobów metalowych R w glebie wyróżnia się zawartość niklu i chromu. Zakład produkcji nawozów mineralnych F to teren o wysokiej zawartości arsenu, rtęci, ołowiu, kadmu, chromu i cynku w glebach. W stoczni remontowej G metalami charakterystycznymi w środowisku glebowym są: cynk, rtęć, ołów, kadm i chrom. Gleby z terenu stoczni szczecińskiej N wyróżnia wysoka zawartość cynku i ołowiu. W przypadku zakładów branży spożywczej (browaru B, cukrowni C, zakładów drobiarskich D) zawartość żadnego z badanych metali w glebach nie wyróżnia się na tle pozostałych.

6. Zawartość metali w glebach z terenu badanych zakładów wykazuje w niektórych przypadkach podobieństwo wynikające z rodzaju prowadzonej działalności. Grupy o najbardziej zbliżonej zawartości metali w glebach tworzą: zakłady branży spożywczej (browar B, cukrownia C, zakłady drobiarskie D) oraz obie badane stocznie (remontowa G i szczecińska N).

7. Wnioski

1. Silne profilowe i przestrzenne zróżnicowanie zawartości metali wymusza dużą gęstość opróbowania terenu i może ograniczać użyteczność algorytmów interpolacji do wyznaczenia charakterystyki zawartości metali na terenach przemysłowych.

2. Badania gleb na terenach przemysłowych należy prowadzić zarówno w sąsiedztwie obiektów technologicznych o dużym ryzyku zanieczyszczenia gleb, jak również na obszarach o potencjalnie niskim ryzyku zanieczyszczenia, niepowiązanych z obiektami technologicznymi.

3. Analiza powierzchniowej warstwy gleb, ze względu na zróżnicowanie profilowego rozmieszczenia metali, nie jest wystarczająca do wstępnej oceny stanu zanieczyszczenia gleb na terenach zakładów przemysłowych.

4. Gleby przykryte w obiektach technologicznych, szczególnie zakładów związanych z obróbką metali, należy traktować jako potencjalnie zanieczyszczone i obejmować równie dokładnymi badaniami jak powierzchnie biologicznie czynne.

5. Znajomość metali charakterystycznych dla specyfiki zakładu może być pomocna w ograniczaniu zakresu i kosztów prac badawczych wykonywanych na potrzeby oceny stanu zanieczyszczenia gleb z terenów zakładów przemysłowych, a także w ocenie efektywności prowadzonych prac remediacyjnych.

Literatura

1. ALLOWAY B.J. 2004. Contamination of soils in domestic gardens and allotments: a brief overview. *Land Contamination and Reclamation* 12 (3), 179–187.
2. BALACEANU C.E., DUMITRU M., LACATUSU A.R., FLORENA N. 2011. Soil pollution the Rovi-nari area under the influence of the coal-fired power station. *Scientific Papers UASVM Bucha-rest, Series A* 54, 89–96.
3. BALAKRISHNA G., PERVEZ S. 2011. Soil as a source contributor in mineral dust fallout at urban industrial residential area. *Iranian Journal of Earth Science* 3, 80–88.
4. BEISEYEVA G., ABUDUWALI J. 2013. Migration and accumulation of heavy metals in disturbed landscapes in developing ore deposits, East Kazakhstan. *Journal of Arid Land* 5 (2), 180–187.
5. BIELIŃSKA E. 2006. Charakterystyka ekologiczna gleb ogrodów działkowych z terenów zurba-nizowanych. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 51 (2), 13–16.
6. BIELIŃSKA E.J., MOCEK A. 2010. Właściwości sorpcyjne i aktywność enzymatyczna gleb par-ków miejskich na terenach o zróżnicowanym wpływie antropopresji. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 55 (3), 20–23.
7. BIERNACKA E., MAŁUSZYŃSKA I., MAŁUSZYŃSKI M. 2007. Iron and manganese availability in the upper layer of soils of green belts of Warsaw. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 31, 106–109.
8. BIERNACKA E., MAŁUSZYŃSKI M. 2007. Formy ołowiu i kadmu w wierzchnich warstwach gleb dwóch wybranych obszarów o różnym stopniu zanieczyszczenia środowiska. *Ochrona Środo-wiska i Zasobów Naturalnych* 31, 101–105.
9. BRĘŚ W. 2008. Czynniki antropopresji powodujące zamieranie drzew w krajobrazie miejskim. *Nauka Przyroda Technologie* 2 (4), <http://www.npt.up-poznan.net>, dostęp dn.15.03.2013 r.
10. BUKAR L.I., HATI S.S., DIMARI G.A., TIJANI M. 2012. Study of Vertical Migration of Heavy Metals in Dumpsites Soil. *ARPJ Journal of Science and Technology* 2 (2), 50–55.
11. BURGHARDT W., KHANNA M. 2010. Soil composition in slots between pavement plates of sidewalks and adjacent lawns of a residential and heavy industry area. In: *19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World*, Brisbane, Australia, August 1–6, 2010, [b.w.], 44–47.
12. CHABUKDHARA M., NEMA A.K. 2013. Heavy metals assessment in urban soil around industrial clusters in Ghaziabad, India: Probabilistic health risk approach. *Ecotoxicology and Environ-mental Safety* 87, 57–64.
13. CHARZYŃSKI P., BEDNAREK R., BŁASZKIEWICZ J. 2011. Morfologia i właściwości przykrytych ekranosoli Torunia i Klużu-Napoki. *Roczniki Gleboznawcze* 62 (2), 48–53.
14. CHEN T.-B., ZHENG Y.-M., LEI M., HUANG Z.-CH., WU H.-T., CHEN H., FAN K.-K., YU K., WU X., TIAN Q.-Z. 2005. Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Bei-jing, China. *Chemosphere* 60, 542–551.
15. CHIRENJE T., MA L.Q., ZILLIOUX E.J. 2002. Determining arsenic distribution in urban soils: A comparison with nonurban soils. Mini-Review Arsenic: A themed collection of papers from the 6th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. *The Scientific World Journal*, doi: 10.1100/tsw.2002.187.
16. CHUDECKA J. 2000. *Charakterystyka substratu glebowego w warstwie antropogenicznej naj-starszej części Szczecina*. Szczecin, ZUT, 1–105.

17. CZUBASZEK R., BARTOSZUK K. 2011. Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach w zależności od ich odległości od ulicy i sposobu użytkowania terenu. *Civil and Environmental Engineering* 2, 27–34.
18. D'EMILIO M., CAGGIANO R., MACCHIATO M., RAGOSTA M., SABIA S. 2012. Soil heavy metal contamination in an industrial area: analysis of the data collected during a decade. *Environmental Monitoring Assess*, doi: 10.1007/s10661-012-2997-y.
19. DAO L., MORRISON L., KIELY G., ZHANG CH. 2012. Spatial distribution of potentially bioavailable metals in surface soils of a contaminated sports ground in Galway, Ireland. *Environmental Geochemical Health*, doi: 10.1007/s10653-012-9478-7.
20. DASARAM B., SATYANARAYANAN M., SUDARSHAN V., KESHAV KRISHNA A. 2011. Assessment of Soil Contamination in Patancheru Industrial Area, Hyderabad, Andhra Pradesh, India. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences* 3 (3), 214–220.
21. DĄBKOWSKA-NASKRĘT H., RÓŻAŃSKI S. 2007. Mercury content in garden soils of urban agglomeration. *Global NEST Journal* 9 (3), 237–241.
22. DĄBKOWSKA-NASKRĘT H., RÓŻAŃSKI SZ. 2009. Formy połączeń Pb i Zn w glebach urbanoziemnych miasta Bydgoszczy. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 41, 489–496.
23. DE MOURA M.C.S., MOITA G.C., NETO J.M.M. 2010. Analysis and assessment of heavy metals in urban surface soils of Teresina, Piauí State, Brazil: a study based on multivariate analysis. *Comunicata Scientiae* 1 (2), 120–127.
24. DIATTA J., BIBER M., PRZYGOCKA-CYNA K., ŁUKOWIAK R. 2011. Application of soil-plant transfer coefficients and plant pollution indices for evaluating heavy metal contamination within the Marcinkowski's Recreational Park (Poznań). *Nauka Przyroda Technologie* 5 (5), <http://www.npt.up-poznan.net>, dostęp dn.15.03.2013 r.
25. DIATTA J.B., GRZEBISZ W., APOLINARSKA K. 2003. A study of soil pollution by heavy metals in the city of Poznań (Poland) using dandelion (*Taraxacum officinale* WEB) as a bioindicator. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, Series Environmental Development* 6 (2), <http://www.ejpau.media.pl/>, dostęp dn. 15.03.2013 r.
26. DIERKES C., HOLTE A., GEIGER W.F. 1999. Heavy Metal Retention Within a Porous Pavement Structure. In: *Eighth International Conference on Urban Storm Drainage*, Sydney, Australia, 30 August–3 September 1999, [b.w.].
27. DIERKES C., KUHLMAN L., KANDASAMY J., ANGELIS G. 2002. Pollution retention capability and maintenance of permeable pavements. In: *9th International Conference on Urban Drainage*, Oregon, Portland, September 8–13, 2002, [b.w.].
28. DIERKES C., LOHMANN M., BECKER M., RAASCH U. 2005. Pollution retention of different permeable pavements with reservoir structure at high hydraulic loads. In: *10th International Conference on Urban Drainage*, Copenhagen, Denmark August 21–26, 2005, [b.w.].
29. DRĄGOWSKI A. 2010. Charakterystyka i klasyfikacja gruntów antropogenicznych. *Przegląd Geologiczny* 58 (2), 868–872.
30. DUSZA E., KIEPAS-KOKOT A., KIŁOCZKO M. 2004. Influence of periodical discharges of sewage from electroplating plant on heavy metals content in active sewage sludge from Sewage Treatment Plant in Recz, Pl. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 11 (8), 727–733.
31. DUSZA-DOBEK A. 2012. Badania geochemiczne gleb w wybranych parkach Warszawy. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 450, 35–46.
32. DZIDOWSKA K., PUŁA O. 2007. Ocena warunków geologiczno-inżynierskich i jakości gruntów dla zagospodarowania terenów poprzemysłowych dla Wrocławia. *Geologos* 11, 143–150.
33. DZIDOWSKA K., PUŁA O. 2009. Warunki geotechniczne i jakość gruntów na terenie przemysłowym a planowanie przestrzenne. *Górnictwo i Geoinżynieria* 33 (1), 153–159.
34. EFFLAND W., POUYAT R.V. 1997. The genesis, classification, and mapping of soils in urban areas. *Urban Ecosystems* 1, 217–228.

35. EL KHALIL H., SCHWARTZ C., ELHAMIANI O., KUBINIOK J., MOREL J.L., BOULARBAH A. 2008. Contribution of technic materials to the mobile fraction of metals in urban soils in Marrakech (Morocco). *Journal of Soils and Sediments* 8 (1), 17–22.
36. ELIAS P., GBADEGESIN A. 2011. Spatial relationships of urban land use, soils and heavy metal concentrations in Lagos mainland area. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management* 15 (2), 391–399.
37. ESCARRÉ J., LEFÈBVRE C., RABOYEAU S., DOSSANTOS A., GRUBER W., CLEYET J.C., FRÉROT M., FRÉROT H., NORET N., MAHIEU S., COLLIN CH., OORT F. VAN. 2011. Heavy metal concentration survey in soils and plants of the Les Malines Mining District (Southern France): implications for soil restoration. *Water Air and Soil Pollution* 216, 485–504.
38. ETTLER V., MIHALJEVIČ M., KŘÍBEK B., MAJER V., ŠEBEK O. 2011. Tracing the spatial distribution and mobility of metal/metalloid contaminants in Oxisols in the vicinity of the Nkana copper smelter, Copperbelt province, Zambia. *Geoderma* 164, 73–84.
39. EVERHART J.L., MCNEAR JR D., PELTIER E., VAN DER LELIE D., CHANEY R.L., SPARKS D.L. 2006. Assessing nickel bioavailability in smelter-contaminated soils. *Science of the Total Environment* 367, 732–744.
40. FACH S., GEIGER W.F. 2005. Effective pollutant retention capacity of permeable pavements for infiltrated road runoffs determined by laboratory tests. *Water Science and Technology* 51 (2), 37–45.
41. FACH S., GEIGER W.F., DIERKES C. 2002. Development of an Assessment Procedure for Permeable Pavements. In: *Proceedings of the 9th International Conference on Urban Drainage*. Portland, USA, September 8–13, 2002. [b.w.].
42. FLORENCKA N., WOJTANOWICZ P. 2006. Profilowy rozkład zawartości rtęci w wybranych profilach glebowych w rejonie Alwernii. *Inżynieria Środowiska* 11 (2), 161–169.
43. FIGUEIREDO A.M.F., TOCCHINI M., DOS SANTOS T.F.S. 2011. Metals in playground soils of São Paulo city, Brazil. *Procedia Environmental Sciences* 4, 303–309.
44. GALLAGHER F.J., PECHMANN I., BOGDEN J.D., GRABOSKY J., WEIS P. 2008. Soil metal concentrations and vegetative assemblage structure in an urban brownfield. *Environmental Pollution* 153, 351–361.
45. GAN-LIN Z., FENG-GEN Y., YU-GUO Z., WEN-JUN Z., JIN-LING Y., ZI-TONG G. 2005. Historical change of heavy metals in urban soils of Nanjing, China during the past 20 centuries. *Environment International* 31, 913–919.
46. GILLET S., PONGE J.F. 2002. Humus forms and metal pollution in soil. *European Journal of Soil Science* 53, 529–539.
47. GIUSTI L. 2011. Heavy metals in urban soils of Bristol (UK). Initial screening for contaminated land. *Journal of Soils and Sediments*, doi: 10.1007/s11368-011-0434-4.
48. GORZELNY J., PUCHALSKI C. 2008. Koszty i energochłonność transportu korzeni buraków cukrowych. *Inżynieria Rolnicza* 4 (102), 307–312.
49. GREINERT A. 2008. Normy zawartości metali ciężkich w glebach w Polsce i UE w kontekście ich mobilności w warunkach presji urbanistycznej. W: *Ekotoksykologia w ochronie środowiska*. Red. B. Kołwzan, K. Grabas. Wrocław, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział Dolnośląski, 121–128.
50. GREINERT A. 2010. Selected heavy metals and their behaviour in urban soil quality standards. *Environment Protection Engineering* 36 (1), 45–53.
51. GROZAV A., ROGOBETE G. 2012. Urban soils in Timisoara city. *Scientific Bulletin of Politehnica University of Timisoara, Romania, Seria Hidrotehnica* 57 (1), 55–58.
52. GRUSZCZYŃSKI S. 2007. The problem of the estimation of the industrial soil pollution extent. *Polish Journal of Soil Science* 40 (1), 33–45.

53. GRZEBISZ W., CIEŚLA L., KOMISAREK J., POTARZYCKI J. 2002. Geochemical Assessment of Heavy Metals Pollution of Urban Soils. *Polish Journal of Environmental Studies* 11 (5), 493–499.
54. GUO G., WU F., XIE F., ZHANG R. 2012. Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in urban soils from southwest China. *Journal of Environmental Sciences* 24(3), 410–418.
55. HAWKINS J.L., SHEPPARD M.I., JORGENSEN S.S. 1995. Predicting soil lead migration: how can ancient church roofs help? *The Science of the Total Environment* 166, 43–53.
56. HIGGINS J. 2008. Evaluating the Chicago Brownfields Initiative: The effects of city-initiated brownfield redevelopment on surrounding communities. *Northwestern Journal of Law and Social Policy* 3 (2), 240–262.
57. IMPERATO M., ADAMO P., NAIMO D., ARIENZO M., STANZIONE D., VIOLANTE P. 2003. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution* 124, 247–256.
58. IORFA A.CH., NTONZI N.T., UKWANG E.E., IBE ABARA K., NEJI P. 2011. A study of the distribution pattern of heavy metals in surface soils around Arufu Pb-Zn mine, Northeastern Nigeria, using factor analysis. *Research Journal of Chemical Sciences* 1 (2), 70–80.
59. IPEAIYEDA A.R., DAWODU M. 2008. Heavy metals contamination of topsoil and dispersion in the vicinities of reclaimed auto-repair workshops in Iwo, Nigeria. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 22 (3), 339–348.
60. KABAŁA C., CHODAK T. 2002. Gleby. W: *Środowisko Wrocławia*. Wrocław, Dolnośląska Fundacja Ekorozwoju, 66–73.
61. KABAŁA C., CHODAK T., SZERSZEŃ L., KARCZEWSKA A., SZOPKA K., FRĄTCZAK U. 2009. Factors influencing the concentration of heavy metals in soils of allotment gardens in the city of Wrocław, Poland. *Fresenius Environmental Bulletin* 18 (7), 1118–1124.
62. KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. II. Warszawa, PWN.
63. KABIR E., RAY S., KI-HYUN K., HYE-ON Y., EUI-CHAN J., YOON SHIN K., YONG-SUNG CH., SEONG-TAEK Y., BROWN R. 2012. Current status of trace metal pollution in soils affected by industrial activities. *The Scientific World Journal*, doi: 10.1100/2012/916705.
64. KAMIŃSKI M., LANDSBERGER S. 2000. Heavy metals in urban soils of East St. Louis, Part II: Leaching characteristics and modeling. *Journal of the Air and Waste Management Association* 50, 1680–1687.
65. KARCZEWSKA A. 1996. Formy miedzi w silnie zanieczyszczonych glebach LGOM-u oraz ich przemiany związane z warunkami zawodnienia. w: *Miedź i molibden w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne*. Zeszyty Naukowe Komitetu „Człowiek i Środowisko” PAN 14, 240–246.
66. KARCZEWSKA A., BOGDA A., WOLSZCZAK M., GAŁKA B., SZOPKA K., KABAŁA C. 2009. Miedź, ołów i cynk w przemysłowej części osiedla Różanka we Wrocławiu. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 41, 516–522.
67. KARCZEWSKA A., KABAŁA C. 2010. Gleby zanieczyszczone metalami ciężkimi i arsenem na Dolnym Śląsku – potrzeby i metody rekultywacji. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Seria Rolnictwo* 46 (576), 59–80.
68. KELLY J., THORNTON I. 1996. Urban Geochemistry: A study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and nonindustrial areas of Britain. *Applied Geochemistry* 1 (1), 363–370.
69. KIEPAS-KOKOT A. 2000. Ocena zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi i możliwości ich fitoekstrakcji. *Zeszyty Naukowe Inżynieria Środowiska* 1487 (45), 57–64.
70. KIEPAS-KOKOT A., WRONKOWSKA H., DZIĘGIELEWSKA M. 2005. Influence of high concentrations of heavy metals resulting from long term industrial activity on occurrence of microorganisms in soil. *Chemistry for Agriculture* 6, 407–412.

71. KIEPAS-KOKOT A., ZABŁOCKI Z. 1999. Fitotoksyczność gleby silnie skażonej związkami miedzi i siarki. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 18, 281–287.
72. KOSHELEVA N.E., KASIMOV N.S., DORJGOTOV D., BAZHA S.N., GUNIN P.D., GOLOVANOV D.L., ENKH-AMGALAN S., BATKHISHIG O. 2011. Soil pollution with heavy metals in the industrial cities of Mongolia. *Mongolian Journal of Biological Sciences* 9 (1–2), 39–45.
73. KUSZA G., CIESIELCZUK T., GŁUCHOWSKA B. 2009. Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach obszarów przyległych do zakładów przemysłu cementowego w mieście Opolu. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 40, 70–75.
74. LĂCĂTUȘU R., LUNGU M., TEODORESCU S., STANCIU-BURILEANU M.M., LĂCĂTUȘU A.R., STROE V.M., LAZĂR R., RIZEA N. 2011. Heavy metals abundance in the soils of the Pantelimon – Brănești area, Ilfov country: iron, manganese, nickel, lead, zinc. *Present Environment and Sustainable Development* 5 (2), 195–208.
75. LEGRET M., COLANDINI V. 1999. Effects of a porous pavement with reservoir structure on runoff water: water quality and fate of heavy metals. *Water Science and Technology* 39 (2) 111–117.
76. LINDE M., BENGTTSSON H., ÖBORN I. 2001. Concentrations and pools of heavy metals in urban soils in Stockholm, Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 1, 83–101.
77. LIS J., PASIECZNA A. 2006. Metale ciężkie w glebach powiatu warszawskiego zachodniego. *Przegląd Geologiczny* 54 (2), 161–165.
78. LORENZ U., GRUDZIŃSKI Z. 2007. Zawartość rtęci jako potencjalny czynnik ograniczający wartość użytkową węgla kamiennego i brunatnego. *Górnictwo i Geoinżynieria* 31 (3/1), 335–348.
79. LORENZ K., KANDELER E. 2005. Biochemical characterization of urban soil profiles from Stuttgart, Germany. *Soil Biology and Biochemistry* 37, 1373–1385.
80. LUO W., LU Y., TONG X., WANG B., WANG G., SHI Y., WANG T., NAILE J., GIESY J.P. 2009. Distribution of copper, cadmium, and lead in soils from former industrialized urban areas of Beijing, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 82, 378–383.
81. MADRID L., DIAZ-BARRIENTOS E., RUIZ-CORTE´S E., REINOSO R., BIASIOLI M., DAVIDSON C.M., DUARTE A.C., GRC´MAN H., HOSSACK I., HURSTHOUSE A.S., KRALJ T., LJUNG K., OTABONG E., RODRIGUES S., URQUHART G.J., AJMONE-MARSAN F. 2006. Variability in concentrations of potentially toxic elements in urban parks from six European cities. *Journal of Environmental Monitoring* 8, 1158–1165.
82. MADRID L., DIAZ-BARRIENTOS E., MADRID F. 2002. Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville. *Chemosphere* 49, 1301–1308.
83. MALISZEWSKA-KORDYBACH M., GAŁAŻKA R., KLIMKOWICZ-PAWLAS A., SMRE CZAK B., ŁYSIAK M. 2012. Czy gleby w Puławach są zanieczyszczone? *Polish Journal of Agronomy* 9, 7–11.
84. MANDAL A., VOUTCHKOV M. 2011. Heavy metals in soils around the cement factory in Rockfort, Kingston, Jamaica. *International Journal of Geosciences* 2, 48–54.
85. MANEA A., DUMITRU M., VRANCEANU N., DUMITRU S., ISNOVEANU I. 2011. Vertical Distribution of Copper Content in soil from Zlatna Area. *Research Journal of Agricultural Science* 43 (3), 118–124.
86. MARCINEK J., KOMISAREK J., BEDNREK R., MOCEK A., SKIBA S., WIATROWSKA K. 2011. Systematyka Gleb Polski. *Roczniki Gleboznawcze* 62 (3), 193.
87. MARTINEZ J., LLAMAS J.F., DE MIGUEL E., REY J., HIDALGO M.C. 2007. Soil contamination from urban and industrial activity: example of the mining district of Linares (southern Spain). *Environmental Geology*, doi: 10.1007/s00254-007-0836-1.
88. MASHAL K., AL-QINNA M., ALI Y. 2009. Spatial distribution and environmental implications of lead and zinc in urban soils and street dusts samples in Al-Hashimeyeh Municipality. *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering* 3 (2), 141–150.
89. MASKALL J., WHITEHEAD K., GEE C., THORNTON I. 1996. Long-term migration of metals at historical smelting sites. *Applied Geochemistry* 11, 43–51.

90. MEZZANO A., HUELMO S. 2011. Occurrences of technosols in Montevideo city, Uruguay. *Geologija* 53, 4(76), 187–191.
91. MYUNG CHAE JUNG 2008. Heavy metal concentrations in soils and factors affecting metal uptake by plants in the vicinity of a Korean Cu-W Mine. *Sensors* 8, 2413–2423.
92. NAMYSŁOWSKA-WILCZYŃSKA B., WILCZYŃSKI A. 1997. Badania geostatyczne zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi w wybranych rejonach Górnego Śląska. *Ochrona Środowiska* 2 (65), 9–18.
93. NEHLS T., JOZEFACIUK G., SOKOŁOWSKA Z., HAJNOS M., WESSOLEK G. 2007. Filter properties of seam material from paved urban soils. *Hydrology and Earth System Sciences Discuss.* 4, 2625–2657.
94. NIEDBAŁA M., SMOLIŃSKA B. 2011. Monitoring zanieczyszczenia gleb miejskich miasta Łodzi wybranymi pierwiastkami śladowymi w latach 2008–2010. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 49, 247–255.
95. NIEDBAŁA M., SMOLIŃSKA B., KRÓL K. 2010. Zanieczyszczenia gleb miejskich miasta Łodzi wybranymi pierwiastkami śladowymi. *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Seria Chemia Spożywcza i Biotechnologia* 74 (1081), 29–38.
96. NIESIOBĘDZKA K., KRAJEWSKA E. 2007. Akumulacja metali ciężkich w glebach i roślinności trawiastej przy trasach szybkiego ruchu. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 31, 277–283.
97. NJOKU C., NGENE P.N. 2012. Content and distribution of heavy metals in an abandoned mechanic and non-mechanic sites in Abakaliki, Southeastern Nigeria. *Greener Journal of Physical Sciences* 2 (1), 016–019.
98. ODOH R., AGBAJI E.B., KAGBU J.A. 2011. Assessment of trace metals pollution in auto-mechanic workshop in some selected local government area of Benue State, Nigeria. *International Journal of Chemistry* 3 (4), 78–88.
99. ODUKOYA ABIODUN M., ABIMBOLA AKINLOLU F., LAWAL O. 2011. Potential soil contamination with toxic metals in the vicinity of active and abandoned dumpsites. *American Journal of Agricultural and Biological Science* 2 (5), 785–790.
100. OLEŚKÓW B. 2007. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi ogrodów działkowych rejonu Wrocławia. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 31, 121–125.
101. OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z. 1991. *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin: katalog*. Warszawa, Instytut Ochrony Środowiska, 333.
102. OTTESEN R.T., LANGEDAL M. 2001. Urban geochemistry in Trondheim, Norway. *Norges Geologiske Undersøkelse Bulletin* 438, 63–69.
103. PAGOTTO C., LEGRET M., LE CLOIREC P. 2000. Comparison of the hydraulic behavior and the quality of highway runoff water according to type of pavement. *Water Research* 34 (18), 4446–4454.
104. PARTHA V., MURTHYA N.N., SAXENAB P.R. 2011. Assessment of heavy metal contamination in soil around hazardous waste disposal sites in Hyderabad city (India): natural and anthropogenic implications. *Journal of Environmental Research and Management* 2 (2), 027–034.
105. PASIECZNA A. 2008. Wpływ przemysłu na środowisko przyrodnicze regionu śląsko-krakowskiego. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 24 (2/2), 67–82.
106. PIOTROWSKA A., KOPER J. 2007. Wpływ zwiększonej zawartości metali ciężkich na aktywność wybranych oksydoreduktaz gleb aglomeracji miejskiej. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 32, 130–134.
107. POMIERNY S., CIEPAŁ R. 2004. Ocena wieloletniego oddziaływania emisji przemysłowych na gleby i rośliny w granicach strefy ochronnej „Huty Katowice”. *Acta Agrophysica* 4 (2), 475–489.
108. POUYAT R.V., YESILONIS I.D., RUSSELL-ANELLI J., NEERCHAL N.K. 2007. Soil chemical and physical properties that differentiate urban land-use and cover types. *Soil Science Society of America Journal* 71, 1010–1019.

109. QUEK U., FORSTER J. 1993. Trace metals in roof runoff. *Water, Air and Soil Pollution* 68, 373–389.
110. REMON E., BOUCHARDON J.-L., CORNIER B., GUY B., LECLERC J.-C., FAURE O. 2005. Soil characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill: Implications in risk assessment and site restoration. *Environmental Pollution* 137, 316–323.
111. ROGOWKA R. 2008. Własności korozyjne i powierzchniowe powłok złożonych CrN osadzonych metodą łukowo-próżniową na stali 4H13. *Problemy Eksploatacji* 3, 205–218.
112. ROSSITER D.G. 2007. Classification of urban and industrial soils in the world reference base for soil resources. *Journal of Soils and Sediments*, doi: 10.1065/jss2007.02.208.
113. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi*. DzU z 2002 r., nr 165, poz. 1359.
114. SANG-WOO L., JU-YONG K., JONG-UN L., ILWON K., KYOUNG-WOONG K. 2004. Removal of arsenic in tailings by soil flushing and the remediation process monitoring. *Environmental Geochemistry and Health* 26, 403–409.
115. SAYYED M.R.G., SAYADI M.H. 2011. Variations in the heavy metal accumulations within the surface soils from the Chitgar industrial area of Tehran. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences* 1 (1), 36–46.
116. SCHARENBRUCH B.C., LLOYD J.E., JOHNSON-MAYNARD J.L. 2005. Distinguishing urban soils with physical, chemical, and biological properties. *Pedobiologia* 49, 283–296.
117. SCHWARZ K., PICKETT S.T.A., LATHROP R.G., WEATHERS K.C., POUYAT R.V., CADENASSO M.L. 2012. The effects of the urban built environment on the spatial distribution of lead in residential soils. *Environmental Pollution* 163, 32–39.
118. SHAKERI A., MOORE F., MODABBERI S. 2009. Heavy Metal Contamination and Distribution in the Shiraz Industrial Complex Zone Soil, South Shiraz, Iran, *World Applied Sciences Journal* 6 (3), 413–425.
119. SHEN M.-J., HU S.-Y., BLAHA U., YAN H.-T., ROSLER W., HOFFMANN V. 2006. A magnetic study of a polluted soil profile at the Shijingshan industrial area, Western Beijing, China. *Chinese Journal of Geophysics* 49 (6), 1524–1532.
120. ŠICHOROVÁ K., TLUSTOŠ P., SZÁKOVÁ J., KOŘÍNEK K., BALÍK J. 2004. Horizontal and vertical variability of heavy metals in the soil of a polluted area. *Plant, Soil and Environment* 50 (12), 525–534.
121. SIMON E., VIDIC A., BRAUN M., FÁBIÁN I., TÓTHMÉRÉSZ B., 2012, Trace element concentrations in soils along urbanization gradients in the city of Wien, Austria. *Environmental Science and Pollution Research*, doi: 10.1007/s11356-012-1091-x.
122. SMOŁKA-DANIEŁOWSKA D. 2006. Heavy metals in fly ash from a coal-fired power station in Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 15 (6), 943–946.
123. SONG J., GUO Z., XIAO X., MIAO X., WANG F. 2009. Environmental availability and profile characteristics of arsenic, cadmium, lead and zinc in metal-contaminated vegetable soils. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19, 765–772.
124. SRINIVASA GOWD S., RAMAKRISHNA REDDY M., GOVIL P.K. 2010. Assessment of heavy metal contamination in soils at Jajmau (Kanpur) and Unnao industrial areas of the Ganga Plain, Uttar Pradesh, India. *Journal of Hazardous Materials* 174, 113–121.
125. STERCKEMAN T., DOUAY F., PROIX N., FOURRIER H. 2000. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environmental Pollution* 107, 37–389.
126. STRAALEN N.M. VAN, BUTOVSKY R.O., POKARZHEVSKII A.D., ZAITSEV A.S., VERHOEF S.C. 2001. Metal concentrations in soil and invertebrates in the vicinity of a metallurgical factory near Tula (Russia). *Pedobiologia* 45, 451–466.
127. STRĄCZYŃSKI S., ANDRUSZCZAK E. 1996. Ocena stanu zanieczyszczenia miedzią gleb i roślin w rejonie oddziaływania Huty Miedzi „Głogów”. Miedź i molibden w środowisku – problemy

- ekologiczne i metodyczne. *Zeszyty Naukowe Komitetu „Człowiek i Środowisko” PAN* 14, 235–239.
128. SUCIU I., COSMA C., TODICĂ M., BOLBOACĂ S.D., JÄNTSCHI L. 2008. Analysis of soil heavy metal pollution and pattern in central Transylvania. *International Journal of Molecular Sciences* 9, 434–453.
129. SUEN-ZONE L., LIZONE CH., CHIEN-MIN CH., MING-CHOU L., LI-JYUR T. 1998. Development of soil metal criteria to preserve groundwater quality. *Water Science and Technology* 38 (11), 131–139.
130. SUH J.-Y., BIRCH G.F., HUGHES K., MATTHAI C. 2004. Spatial distribution and source of heavy metals in reclaimed lands of Homebush Bay: the Benue of the 2000 Olympic Games, Sydney, New South Wales. *Australian Journal of Earth Sciences* 51, 53–66.
131. TRAFAS M., ECKES T., GOŁDA T. 2006. Lokalna zmienność zawartości metali ciężkich w glebach okolicy Olkusza. *Inżynieria Środowiska* 11 (2), 127–144.
132. ULLRICH S.M., RAMSEY M.H., HELIOS-RYBICKA E. 1999. Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom, an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland. *Applied Geochemistry* 14, 187–196.
133. WARDAS M., SUCH J. 2009. Analiza zawartości metali ciężkich w nawarstwieniach historycznych Krakowa i ich rola wskaźnikowa w badaniach archeologicznych. *Geologia* 35 (1), 101–115.
134. WARDAS M., ZAITZ E., PAWLIKOWSKI M. 2007. Rozpoznanie historycznych nawarstwień i podziemnej infrastruktury Krakowa, Kazimierza i ich przedmieść. *Roczniki Geomatyki* 5 (8), 235–247.
135. WEI B., YANG L. 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal* 94, 99–107.
136. WEI CH., WANG CH., YANG L. 2009. Characterizing spatial distribution and sources of heavy metals in the soils from mining-smelting activities in Shuikoushan, Hunan Province, China. *Journal of Environmental Sciences* 21, 1230–1236.
137. WU Q.-L., ZHANG Y.-B., YAO Y.-Q., SHEN Z.-J., QI H. 2012. Evaluation of heavy metal pollution in urban soil and positioning of pollution sources. *Advances in Information Sciences and Service Sciences*, doi: 10.4156/AISS.vol4.issue16.11.
138. WYSOCKI CZ. 2008. Miasto jako specyficzne środowisko życia roślinności. *Nauka. Przyroda. Technologie* 2 (4), <http://www.npt.up-poznan.net>, dostęp dn.15.03.2013 r.
139. XIAOYU L., LIJUAN L., YUGANG W., GEPING L., XI CH., XIAOLIANG Y., MYRNA H.P., HALL, R.G., HOJUN W., JIEHUA C., XINGYUAN H. 2013. Heavy metal contamination of urban soil in an old industrial city (Shenyang) in Northeast China. *Geoderma* 192, 50–58.
140. YESILONIS I.D., POUYAT R.V., NEERCHAL N.K. 2008. Spatial distribution of metals in soils in Baltimore, Maryland: Role of native parent material, proximity to major roads, housing age and screening guidelines. *Environmental Pollution* 156, 723–731.
141. ZABŁOCKI Z., KIEPAS-KOKOT A. 2001. The content of heavy metals in soils in an area affected by the long-term activity of a copper processing works. *Polish Journal of Soil Science* 34 (2), 31–38.
142. ZHANG H., CUI B., ZHANG K. 2012. Surficial and vertical distribution of heavy metals in different estuary wetlands in the Pearl river, South China. *Clean – Soil, Air, Water* 40 (10), 1174–1184.
143. ZHANG X.Y., LIN F.F., WONG MIKE T.F., FENG X.L., WANG K. 2009. Identification of soil heavy metal sources from anthropogenic activities and pollution assessment of Fuyang County, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, doi: 10.1007/s10661-008-0410-7.
144. ZHAO Y., WANG Z., SUN W., HUANG B, SHI X., JI J. 2010. Spatial interrelations and multi-scale sources of soil heavy metal variability in a typical urban–rural transition area in Yangtze River Delta region of China. *Geoderma* 156, 216–227.

-
145. ZIMOVÁ M., ĎURIŠ M., SPĚVAČKOVÁ V., MELCHERČIK E., LEPŠÍ P., TESAŘOVÁ B., KNOTEK P., KUBÍNOVÁ R., RONEN Y. 2001. Health risk of urban soils contaminated by heavy metals. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health* 14 (3), 231–234.

THE CONTENT OF SELECTED HEAVY METALS IN SOIL SUBJECT TO PRODUCTION ACTIVITIES FOR MANY YEARS

Summary

The production activities is distinguished among various forms of use of earth surface by significantly adverse impact on chemical properties of soil. The content of 8 selected heavy metals in soil was tested in 8 industrial plants: arsenic, cadmium, copper, cadmium, mercury, lead and zinc. The main properties of soil were also tested, such as size composition, content of organic carbon, total nitrogen, calcium carbonate, pH and electrical conductivity. These tests were conducted by methods generally used in soil science. The testes plants are differentiated mainly as regards type of operations (4 industries), operation period (40–160 years) and land area (0,5–50,7 ha). These plants represent food industry (brewery, sugar factory, poultry farm), fertilizer industry (mineral fertilizer production plant), shipyard industry (shipyards – production and repairs), and metal industry (metal products and cable production plants). They are located in the Zachodniopomorskie Voivodship in 3 towns: Szczecin, Gryfice and Recz. The contents of heavy metals were determined in 282 samples of soil originated from boreholes made with manual soil auger to depth maximum 3,7 m. 27 of 31 boreholes were made within biologically active area (covered with turf), and 4 – below sealing layer (3 in production rooms and 1 on the plant's production waste dump area).

The many years of production activities caused high differentiation in content of heavy metals – from values accepted as natural to reaching almost 2%. They were found both between plants and within their areas, between the soil boreholes and between samples taken from various depths. The single metal arrangement pattern was not found which indicates for various method of their penetration to the soil. The highest content of metals was found both in soil samples from the upper, lower and middle part of boreholes. The sealing and covering of soil was insufficient protection against contamination at high soil exposure to contact with metals and long exposure period.

The lowest and also similar contents of metals were found in soils within the food industry plants. These plants do not use metals as raw materials and they are not used in production. As regards soil on premises of both shipyards, higher contents of metals (in particular lead and zinc) were found than in soils from food industry plant premises. The highest contents of metals were found in soils within plants connected with production of cables and metal products and within mineral fertilizer production plants. The characteristic metal, occurring in high concentration within the cable plant, is copper from the main raw material – copper rods. As regards the metal products production plant, the highest contents of copper, nickel and chromium were found, which are the main components used in this galvanic liquid plant. The production of mineral fertilizers caused contamination of soil with majority of tested metals, which indicates on multi-metal composition of raw materials used in this production.

The quantity and type of metals in soil within industrial plants depend on type of industrial activities. The quantity of metals is the lowest within the food industry plants. The high content of metals in soils within other plants result from use of these metals in production. The vertical arrangement of heavy metals in soils is not specific for the conducted production activities.

AUSGEWÄHLTE SCHWERMETALLE IM BODENGEHALT ALS FOLGE LANGJÄHRIGER INDUSTRIELLER PRODUKTION

Zusammenfassung

Unter diversen Bewirtschaftungsarten der Erdoberfläche fällt das Produktionsgewerbe mit ihrem deutlich negativen Einfluss auf chemische Bodeneigenschaften deutlich auf. Auf dem Gelände von 8 Industriebetrieben wurden Untersuchungen mit dem Zweck durchgeführt, den Bodengehalt von 8 ausgewählten Schwermetallen – Arsen, Kadmium, Chrom, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Blei und Zink zu ermitteln. Darüber hinaus wurde der Boden hinsichtlich seiner Grundeigenschaften, wie Textur, Gehalt an organischer Kohle, Gesamtstickstoff, Kalziumkarbonat, pH-Wert und Konduktivität untersucht.

Die Untersuchungen wurden unter Anwendung allgemein üblicher Bodenprüfmethoden durchgeführt. Die untersuchten Objekte sind vor allem hinsichtlich der Art der gewerblichen Tätigkeit (4 Wirtschaftszweige) und deren Dauer (40–160 Jahre) sowie der Werksgrundfläche (0,5–50,7 ha) differenziert. Die Betriebe gehören der Lebensmittelbranche (Brauerei, Zuckerfabrik, Geflügelverarbeitung), Düngerproduktion (Mineraldüngerfabrik), Werftindustrie (Produktionswerft, Reparaturwerft) und Metallbranche (Metallwarenfabrik, Kabelwerke) an. Die Betriebe sind in 3 Orten der Region Westpommern – Szczecin, Gryfice und Recz – lokalisiert. Der Schwermetallgehalt wurde anhand von 282 Bodenproben ermittelt, welche unter Einsatz eines Boden-Handbohrers aus Bohrungen mit einer Tiefe von bis zu 3,7 m entnommen wurden. Von 31 Bohrungen wurden 27 auf biologisch aktiven Flächen (Rasen) durchgeführt, und 4 – unter der Isolierschicht (3 in Produktionshallen und 1 auf der betrieblichen Mülldeponie).

Infolge der jahrzehntelangen Produktionstätigkeit kam es zu einer deutlichen Differenzierung des Schwermetallgehalts – von normgerechten Werten bis zu fast 2%. Diese Spanne zeigt sich sowohl beim Vergleich der Betriebe als auch der auf demselben Werksgelände durchgeführten Bodenbohrungen und der Bodenproben aus unterschiedlichen Tiefen erkennbar. Somit konnte kein Muster für vertikale Verteilung dieser Metalle ermittelt werden, was darauf hindeutet, dass sie auf unterschiedliche Art und Weise ins Erdreich gelangen. Die höchsten Konzentrationen wurden sowohl in oberen als auch in mittleren und unteren Tiefen gemessen.

Bei einer starken Exposition des Erdreichs auf die Einwirkung dieser Metalle sowie bei entsprechend langer Einwirkungsdauer erweist sich der Bodenschutz in Form von Abdeckung und Isolierung als unzureichend.

Die kleinsten und zugleich weitgehend annähernden Schwermetallkonzentrationen wurden im Boden in Betrieben der Lebensmittelindustrie gemessen. In solchen Unternehmen kommen diese Metalle weder in Rohstoffen noch im Produktionsmaterial vor. In den Böden der beiden Werften wurden höhere Schwermetallgehalte, insbesondere bei Blei und Zink, als in Lebensmittelwerken festgestellt. Die höchste Konzentration dieser Elemente tritt in Kabel-

und Metallwarenfabriken sowie in Düngerwerken auf. In Kabelfabriken fallen größere Mengen an Kupfer auf, da dieses Metall dort den Hauptrohstoff darstellt. Im Metallwarenwerk wurden die höchsten Gehalte an Kupfer, Nickel und Chrom festgestellt, da diese Elemente Grundstoffe der in diesem Betrieb eingesetzten galvanischen Flüssigkeiten sind. Die Mineraldüngerproduktion führte zur Kontaminierung des Erdreichs mit den meisten der untersuchten Stoffen, was auf entsprechende polymetallische Zusammensetzung der zur Herstellung dieser Produkten verwendeten Rohstoffe hinweist.

Die Art und Menge der Metalle im Boden hängen vor allem von der Art der im jeweiligen Betrieb geführten Produktionstätigkeit ab. Hohe Bodenkonzentrationen in einzelnen Betrieben resultieren aus der Verwendung dieser Metalle in Form von Rohstoffen und Produktionsmaterialien. Zwischen der vertikalen Verteilung von Schwermetallen im Boden und dem jeweiligen Wirtschaftszweig besteht kein erkennbarer Zusammenhang

Technologicznego w Szczecinie

CZ.56908



001-056908-00-0

CZ 15.03