UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH

SZKOŁA DOKTORSKA

SEKCJA NAUK ŚCISŁYCH I PRZYRODNICZYCH

DYSCYPLINA NAUKI CHEMICZNE

Agnieszka Olga Sołtys

WYKORZYSTANIE PODPOZIOMU GLEBOWEGO OFH JAKO GEOINDYKATORA W OCENIE STANU ŚRODOWISKA

Praca doktorska napisana
pod kierunkiem
dr hab. Sabiny Dołęgowskiej, prof. UJK
dr Dariusza Widełа

Kielce rok 2026

Serdeczne podziękowania składam promotorom

Pani ***dr hab. Sabinie Dołęgowskiej, prof. UJK*** *i Panu* ***dr Dariuszowi Widełowi***

za szansę rozwoju naukowego, cierpliwość, motywację i fachową pomoc podczas realizacji mojego doktoratu.

Dziękuję Panu ***prof. dr hab. Zdzisławowi M. Migaszewskiemu*** *i Pani* ***prof. dr hab. Agnieszce Gałuszce*** *za życzliwość i cenne wskazówki, które przyczyniły się do poprawy jakości pracy doktorskiej oraz za pomoc w pobieraniu próbek i wykonaniu analiz XRF.*

Pragnę podziękować również Pani ***dr hab. Joannie Masternak, prof. UJK*** *za pomoc w wykonaniu analiz zawartości C i N.*

Podziękowania kieruję ***Najbliższym*** *za wsparcie i wiarę we mnie w trudnych chwilach.*

Spis treści

Spis skrótów i akronimów ... 5
Wstęp ... 8
CZĘŚĆ LITERATUROWA ... 10
Rozdział 1. Geoindykatory ... 10
1.1. Gleby jako wskaźniki jakości środowiska ... 15
Rozdział 2. Gleba i profile glebowe ... 20
2.1. Podpoziom glebowy detrytyczno-epihumusowy (Ofh) – struktura i właściwości ... 23
Rozdział 3. Podpoziom Ofh jako potencjalny wskaźnik jakości gleb klimatu umiarkowanego względem wybranych zanieczyszczeń ... 29
3.1. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) ... 30
3.2. Pierwiastki śladowe ... 36
Cele i hipotezy pracy ... 42
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA ... 43
Rozdział 4. Metodyka ... 43
4.1. Lokalizacja i charakterystyka obszaru badań ... 43
4.2. Badania terenowe i pobieranie próbek ... 44
4.3. Przygotowanie próbek ... 48
4.4. Wykonanie analiz fizykochemicznych ... 48
4.4.1. Pomiar pH i przewodności elektrolitycznej właściwej ... 50
4.4.2. Wyznaczanie efektywnej pojemności wymiennej kationowej gleby ... 50
4.4.3. Oznaczanie zawartości materii organicznej ... 51
4.4.4. Analiza zawartości C i N ... 51
4.4.5. Oznaczenie pierwiastków głównych i śladowych ... 52
4.4.6. Oznaczenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ... 54
4.4.7. Oznaczenie tlenowych grup funkcyjnych ... 60
4.4.8. Określenie wskaźnika krystaliczności metodą odejmowania amorficznego ... 60
4.4.9. Badania mikroskopowe ... 61
4.5. Elementy statystycznej interpretacji wyników ... 62
4.6. Tło geochemiczne, współczynniki geochemiczne i wskaźniki WWA ... 62
Rozdział 5. Wyniki ... 67
5.1. pH i przewodność elektrolityczna właściwa ... 67
5.2. Materia organiczna, C i N ... 68
5.3. CEC i grupy funkcyjne ... 69
5.4. Pierwiastki główne i śladowe ... 70
5.5. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne ... 74
Rozdział 6. Dyskusja ... 81

6.1. Podpoziom Ofh jako potencjalny geoindykator względem wybranych pierwiastków głównych i śladowych 83
6.1.1. Zmienność tła geochemicznego i współczynników geochemicznych w badanych (pod)poziomach glebowych 94
6.2. Podpoziom Ofh jako potencjalny geoindykator względem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych 95
6.2.1. Zmienność wskaźników diagnostycznych WWA w badanych (pod)poziomach glebowych 104
6.3. Wpływ rodzaju lasu i wysokości nad poziomem morza na właściwości podpoziomu Ofh 107
Wnioski 115
Bibliografia 118
Spis tabel i rycin 140
Aneksy 142
Streszczenie 166
Abstract 168
Wykaz aktywności naukowych 170

Spis skrótów i akronimów

Skrót	Termin anglojęzyczny	Termin polskojęzyczny
3-pierśc.lub 3-pierśc. WWA	3-rings polycyclic aromatic hydrocarbons	3-pierścieniowe wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
4-pierśc. lub 4-pierśc. WWA	4-rings polycyclic aromatic hydrocarbons	4-pierścieniowe wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
5-pierśc. lub 5-pierśc. WWA	5-rings polycyclic aromatic hydrocarbons	5-pierścieniowe wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
6-pierśc. lub 6-pierśc. WWA	6-rings polycyclic aromatic hydrocarbons	6-pierścieniowe wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
AAS	atomic absorption spectrometry	atomowa spektrometria absorpcyjna
Ace	acenaphthylene	acenaftylen
Acef	acenaphthene	acenaften
Ant	anthracene	antracen
BaA	benzo[a]anthracene	benzo[a]antracen
BaP	benzo[a]pyrene	benzo[a]piren
BbF	benzo[b]fluoranthene	benzo[b]fluoranten
BghiP	benzo[ghi]perylene	benzo[g,h,i,]perylen
BkF	benzo[k]fluoranthene	benzo[k]fluoranten
C_d	degree of contamination	współczynnik stopnia zanieczyszczenia
CEC	cation exchange capacity	efektywna pojemność wymiany kationów
C_f	contamination factor	współczynnik zanieczyszczenia
Chr	chrysene	chryzen
CVAAS	cold vapor atomic absorption spectroscopy	spektrometria absorpcyjna z techniką zimnych par rtęci
DahA	dibenzo[a,h]anthracene	dibenzo[a,h]antracen
DN	dissolved nitrogen	azot rozpuszczony
DOC	dissolved organic carbon	węgiel organiczny rozpuszczony
EF	enrichment factor	współczynnik wzbogacenia
EPS	extracellular polymeric substances	zewnątrzkomórkowa substancja polimeryczna
E_r^i	potential ecological risk index of particular toxicants	potencjalny wskaźnik ryzyka ekologicznego poszczególnych substancji toksycznych
FAAS	flame atomic absorption spectroscopy	spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu
Fen	phenanthrene	fenantren
Fl	fluorene	fluoren
Fla	fluoranthene	fluoranten
GB	geochemical background	tło geochemiczne
GC-MS	gas chromatography – mass spectrometry	chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas
GFAAS	graphite furnace atomic absorption spectrometry	spektrometria absorpcyjna w piecu grafitowym
GPS	global positioning system	globalny system pozycjonowania
Grupy PDMS	polydimethylsiloxane groups	grupy polidymetylosiloksanowe
HMW	high molecular weight	związki o dużej masie cząsteczkowej (ciężkie)
IcdP	indeno[1,2,3-cd]pyrene	indeno[1,2,3-c,d]piren
I_{geo}	geoaccumulation index	wskaźnik geoakumulacji
K_{om}	organic matter sorption coefficient	współczynnik sorpcji materii organicznej

K_{ow}	octanol-water partition coefficient	współczynnik podziału oktanol-woda
LEF	local enrichment factor	lokalny współczynnik wzbogacenia
LMW	low molecular weight	związki o małej masie cząsteczkowej (lekkie)
LOD	limit of detection	granica wykrywalności
LOI lub LOI 360°C	loss on ignition	metoda straty masy podczas wygrzewania
LOQ	limit of quantitation	granica oznaczalności
MAE	microwave assisted extraction	ekstrakcja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym
mC_d	modified degree of contamination	zmodyfikowany współczynnik stopnia zanieczyszczenia
N_{hyr}	hydrolyzable nitrogen	azot hydrolizowalny
N_{org}	organic nitrogen	azot organiczny
p	probably value	wartość p wskazująca na obecność lub brak różnicy statystycznej
PC1, PC2, …. PCn	principal component	nieskorelowane wymiary tzw. głównych składników
PCA	principal component analysis	analiza głównych składowych
PCB	polychlorinated biphenyl	polichlorowane bifenyle
Per	perylene	perylen
PERI	potential ecological risk index	wskaźnik potencjalnego ryzyka ekologicznego ogółu badanych substancji
PEW	electrolytical conductivity	przewodność elektrolityczna właściwa
Pir	pyrene	piren
PLE	pressurized liquid extraction	ekstrakcja cieczy pod ciśnieniem
Podpoziom Oa	sapric organic subhorizon	podpoziom z całkowicie rozłożonym materiałem organicznym
Podpoziom Oe	hemic subhorizon/hemic soil material	podpoziom ze średnio rozłożoną materią organiczną
Podpoziom Of	organic fermentative subhorizon	podpoziom butwinowy
Podpoziom Ofh	organic fermentative humic subhorizon	podpoziom detrytyczno-epihumusowy (butwinowy)
Podpoziom Oh	organic-humic subhorizon	podpoziom epihumusowy
Podpoziom Oi	fibric subhorizon	podpoziom ze słabo rozłożonym materiałem organicznym
Podpoziom Ol	organic-litter subhorizon	podpoziom ściółki leśnej
POPs	persistent organic pollutants	trwałe zanieczyszczenia organiczne
Poziom A	humic horizon	poziom próchniczny
Poziom AE	mixed humic-eluvial horizon	poziom humusowo-eluwialny
Poziom Ah	humus-rich A horizon	poziom próchniczno-mineralny
Poziom B	illuvial horizon	poziom wzbogacenia (wmywania lub iluwialny)
Poziom C	parent material	poziom skały macierzystej
Poziom E	eluvial horizon	poziom wymywania (eluwialny)
Poziom F	fermentative horizon	poziom częściowo rozłożonej materii organicznej
Poziom G	gleyic horizon	poziom glejowy
Poziom H	humic horizon	poziom nagromadzenia rozłożonej materii organicznej
Poziom L	litter horizon	poziom nagromadzenia materii organicznej w formie pierwotnej

Poziom O	organic horizon	poziom organiczny
Poziom R	bedrock	podłoże skalne
QCI	quartz crystallinity index	wskaźnik krystaliczności
SEM	scanning electron microscope	skaningowa mikroskopia elektronowa
SFE	subcritical fluid extraction	ekstrakcja płynów w stanie nadkrytycznym
SIM	selected ion monitoring	identyfikacja pojedynczych jonów
SOM	soil organic matter	glebowa materia organiczna
SWE	subcritical water extraction	ekstrakcja wody w stanie podkrytycznym
TC	total carbon	węgiel całkowity
TIC	total inorganic carbon	całkowity węgiel nieorganiczny
TN	total nitrogen	azot całkowity
TOC	total organic carbon	całkowity węgiel organiczny
UAE	ultrasonic agitation extraction	ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami
US EPA	United States environmental protection agency	Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych
UV-Vis	ultraviolet-visible spectroscopy	spektroskopia UV-Vis
WRB	world reference base for soil resources	Światowa Baza Referencyjna Zasobów Glebowych
WWA	polycyclic aromatic hydrocarbons	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
XRF	X-Ray fluorescence	fluorescencyjna spektrometria rentgenowska
XRPD	X-Ray powder diffraction	rentgenowska dyfraktometria proszkowa
ΣWWA lub suma WWA	the sum of polycyclic aromatic hydrocarbons	16 badanych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (suma)

Wstęp

W ocenie jakości środowiska ważny jest stały monitoring, który polega na systematycznym gromadzeniu danych dotyczących poszczególnych jego elementów, m.in. powietrza, wody i gleby, w celu identyfikacji zmian w nich zachodzących, a także pojawiających się trendów. Monitoring ten można prowadzić z zastosowaniem wskaźników środowiska, w tym również geoindykatorów. Wśród znanych geoindykatorów możemy znaleźć dwa odnoszące się do gleb, w tym jeden związany z erozją a drugi bezpośrednio z jej jakością, obejmujący „*użytkowanie gruntów, procesy chemiczne, biologiczne i fizyczne zachodzące w glebie*". W praktyce stosowanie tego geoindykatora związane jest analizą powierzchniowych warstw gleby, którą w przypadku gleb leśnych klimatu umiarkowanego tworzy poziom organiczny (O) i leżący tuż pod nim poziom próchniczny (A). Poziom organiczny składa się m.in. z podpoziomu ściółki (Ol) i podpoziomu detrytyczno-epihumusowego (Ofh).

Podpoziom Ofh jako część poziomu organicznego gleby, może dostarczać cennych informacji o stanie środowiska, ponieważ działa jak filtr zatrzymujący pierwiastki główne i śladowe oraz związki organiczne, które docierają do gleby na drodze depozycji suchej i mokrej. Właściwości sorpcyjne podpoziomu Ofh wynikają z jego specyficznej budowy, przypominającej splątane włókna tytoniu, z dużej zawartości materii organicznej, częściowo lub całkowicie rozłożonej, oraz obecności kompleksów organicznych mających zdolność wiązania zanieczyszczeń.

Podpoziom Ofh, ze względu na swoje właściwości, może stanowić potencjalny geoindykator jakości gleb, obok stosowanej dotychczas powierzchniowej warstwy gleby. W związku z tym podjęto badania nad możliwością wykorzystania go jako geoindykatora jakości gleb klimatu umiarkowanego w odniesieniu do wybranych zanieczyszczeń. W celu weryfikacji tej hipotezy przeprowadzono badania terenowe i laboratoryjne, w ramach których pobrano próbki z podpoziomu Ofh oraz z poziomów podścielających w różnych typach lasów i poddano je analizom fizykochemicznym, obejmującym oznaczenie wybranych właściwości oraz zawartości zanieczyszczeń.

Na pracę składa się część literaturowa i eksperymentalna. W części literaturowej omówiono geoindykatory ze szczególnym uwzględnieniem gleb jako wskaźników zanieczyszczenia środowiska. Następnie opisano (pod)poziomy glebowe, szczególną uwagę poświęcając podpoziomowi detrytyczno-epihumusowemu (Ofh) jako części poziomu organicznego (O), który ze względu na swoją budowę i skład może działać jak „naturalna gąbka" względem zanieczyszczeń, zatrzymując je i ograniczając ich przemieszczanie się w głąb

profilu glebowego. W części tej omówiono również doniesienia literaturowe dotyczące badań, w których analizowano podpoziom Ofh pod kątem zawartości pierwiastków śladowych (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, odnosząc się szczególnie do badań prowadzonych w Polsce, a zwłaszcza na obszarze Gór Świętokrzyskich.

Część eksperymentalna obejmuje opis badań terenowych oraz sposobu pobierania próbek, a następnie przygotowania materiału badawczego do analiz. Dla wszystkich pobranych próbek wykonano oznaczenia fizykochemiczne, obejmujące oznaczenie zawartości wybranych pierwiastków śladowych i głównych oraz 16 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), a także oznaczenie pH, PEW, pojemności sorpcyjnej, zawartości glebowej materii organicznej, C i N. Dodatkowo dla wybranych próbek przeprowadzono analizy uzupełniające, pozwalające na pełniejszą interpretację uzyskanych wyników i zależności – oznaczono tlenowe grupy funkcyjne, wskaźnik krystaliczności oraz wykonano badania mikroskopowe. W części tej omówiono również sposób wyznaczania tła geochemicznego, współczynników geochemicznych oraz wskaźników diagnostycznych WWA, a także zastosowane metody analiz statystycznych. W dalszych rozdziałach zestawiono uzyskane wyniki, przedstawiono ich dyskusję oraz sformułowano wnioski. Pracę kończy spis literatury, tabel i rycin, streszczenia w języku polskim i angielskim oraz zestawienie aktywności naukowej obejmującej publikacje i udział w konferencjach zrealizowane podczas kształcenia w szkole doktorskiej.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

Rozdział 1. Geoindykatory

Na powierzchni Ziemi zachodzi wiele procesów, które powodują istotne zmiany w środowisku przyrodniczym oraz wpływają na warunki życia. Ich skala i tempo są uwarunkowane czynnikami naturalnymi i antropogenicznymi i wymagają systematycznego monitorowania. Cyklicznie prowadzone badania środowiska pozwalają na bieżąco identyfikować kierunki tych zmian. Dlatego tak istotne jest poszukiwanie i opracowywanie nowych, szybkich i jednoznacznych metod umożliwiających ocenę zmian zachodzących w środowisku. Wśród tych powszechnie stosowanych metod ważną rolę odgrywają badania monitoringowe z wykorzystaniem wskaźników o różnym charakterze (chemicznym, fizycznym, biologicznym i przestrzennym), a także zastosowaniu, m.in. do oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza, oceny jakości wód, przekształceń krajobrazu czy prognozowania skutków zmian klimatycznych (Berger 1997, 1998; Souza, Nicolodi 2016).

Jedną z grup powszechnie stosowanych wskaźników jakości środowiska stanowią geoindykatory, które zaliczają się do tzw. wskaźników geologicznych umożliwiających śledzenie zmian zachodzących w środowisku poprzez badanie jego abiotycznych elementów takich jak: położenie linii brzegowej, stan wzmożonej aktywności wulkanicznej, czy jakość gleby (Berger 1997). Termin „geoindykatory" został wprowadzony w połowie lat 90 XX wieku przez Międzynarodową Unię Nauk Geologicznych. Była to odpowiedź na zapotrzebowanie na zestaw wskaźników środowiskowych umożliwiających identyfikację zmian geologicznych, w tym geomorfologicznych, geochemicznych i geofizycznych zachodzących na danym obszarze, wywołanych procesami naturalnymi i działalnością człowieka. Z zasady geoindykatory pozwalają na monitorowanie tych zmian, poprzez badanie nieożywionych (abiotycznych) składników ekosystemu, takich jak: woda, powietrze, skały, gleby (Berger 1997, 1998). W praktyce jednak, czynniki abiotyczne i biotyczne przenikają się i wzajemnie na siebie oddziałują, przez co interpretowanie zmian i przyczyn zachodzących zmian bez uwzględnienia tego oddziaływania może prowadzić do niewłaściwej oceny stanu środowiska oraz do podejmowania nieuzasadnionych działań zaradczych (Berger 2006).

W przypadku geoindykatorów badaniu podlegają parametry odnoszące się do (Berger 1997; Higgins, Wood 2001):

- skali i intensywności procesu lub zjawiska, np. zmian głębokości lub powierzchni jeziora oraz zasolenia;

- częstotliwości występowania zjawisk lub procesów w określonym czasie, np. pojawiania się osuwisk i burz piaskowych;
- składu, stężenia lub udziału określonych elementów danego środowiska lub zjawiska (np. proporcji frakcji osadów);
- trendów wskazujących na kierunek i tempo zmian procesów geologicznych i zjawisk, np. cofania się linii brzegowej, zmiany poziomu i jakości wód powierzchniowych.

Obserwowane zjawiska mogą mieć charakter stopniowy lub katastroficzny, przy czym zgodnie z definicją, aby mogły być uznane za istotne, muszą zachodzić w środowisku w ciągu maksymalnie 100 lat. Geoindykatory znajdują również zastosowanie w monitorowaniu powolnych procesów, takich jak deformacje powierzchni, ruchy płyt tektonicznych, diageneza czy metamorfizm (Berger 1997, 1998, 2006). Stosowanie geoindykatorów daje możliwość odpowiedzi na następujące pytania: Co dzieje się w środowisku – jakie są obecne warunki i obserwowane trendy? Dlaczego tak się dzieje – jakie są przyczyny oraz związki między procesami naturalnymi a działalnością człowieka? Dlaczego jest to ważne – jakie są skutki ekologiczne, ekonomiczne i zdrowotne zachodzących zmian? Co można z tym zrobić – jakie działania można podjąć w zakresie planowania i polityki środowiskowej? (Berger 1997; Souza, Nicolodi 2016).

Każde badanie z wykorzystaniem danego geoindykatora jest identyfikowane przez (Berger 1997; Higgins, Wood 2001; Souza, Nicolodi 2016):

- swoją unikalną nazwę;
- opis wyjaśniający, w jaki sposób dany geoindykator odnosi się do procesów i zjawisk geologicznych;
- określenie jego znaczenia w monitorowaniu zmian środowiska;
- wskazanie rodzaju monitorowanej zmiany (naturalna lub antropogeniczna);
- określenie środowiska, w którym znajduje zastosowanie, np. obszar rzeczny, pustynny, strefa wieloletniej zmarzliny;
- lokalizację miejsc, w których prowadzone jest badanie, np. plaża, delta rzeki;
- skalę prowadzonego monitoringu, np. globalnie, lokalnie;
- metodykę pomiaru, obejmującą techniki terenowe i laboratoryjne;
- częstotliwość pomiarów, np. sezonowo, rocznie, w dekadach;
- identyfikację ograniczenia w pozyskiwaniu danych, np. koszt analiz, dostępność danych historycznych, zmienność w metodologii prowadzenia pomiarów;
- dotychczasowe oraz przyszłe zastosowanie geoindykatora, np. w prognozowaniu zmian środowiskowych lub badaniach paleośrodowiskowych (analiza warstw osadów

dokumentujących zmiany linii brzegowej), ustalaniu wartości progowych (granicznych), których przekroczenie może stanowić zagrożenie dla zdrowia, bioróżnorodności lub prowadzić do poważnych zmian środowiskowych;

- odniesienie do literatury (kluczowe publikacje i inne źródła, w których można znaleźć informacje dotyczące zastosowania danego geoindykatora);
- powiązanie aspektów środowiskowych i geologicznych wraz z ogólną oceną (opis innych procesów, z którymi dany geoindykator jest powiązany i przedstawienie ogólnego znaczenia dla monitoringu środowiska i zrównoważonego rozwoju).

Powyższa lista umożliwia szczegółową charakterystykę geoindykatorów poprzez ich zdefiniowanie, ustalenie kryteriów oceny, metody pomiaru oraz standaryzację procedur ich stosowania w monitorowaniu, ocenie i zarządzaniu zmianami zachodzącymi w środowisku (Berger 2006).

Obecnie znanych jest 27 rodzajów geoindykatorów (tabela 1). W zależności od celu badań w praktyce stosuje się jeden wybrany geoindykator lub kilka jednocześnie. Niektóre geoindykatory, takie jak jakość wód podziemnych (badania fizyczne, chemiczne i biologiczne ze względu na dużą liczbę parametrów wpływających na ich stan) czy aktywność zmarzniętego gruntu (badania procesów glebowych, powierzchni i obszarów wiecznej zmarzliny, np. grubość warstwy czynnej, wypiętrzanie się lodu, termokras), już samodzielnie odzwierciedlają szereg zmian, a badania z ich wykorzystaniem umożliwiają uzyskanie kompleksowej wiedzy na temat danego zjawiska. Tego typu badania należą do kosztownych, jednak dostarczają cennych informacji nie tylko o stanie danego elementu środowiska, lecz także o wszystkich innych jego elementach (Berger 1997, 1998, 2006; Higgins, Wood 2001).

Tabela 1. Rodzaje geoindykatorów (Berger 1998, 2006).

Lp.	Geoindykator	Parametry środowiskowe, które odzwierciedla	Czynniki naturalne (egzo-, endogeniczne, autogeniczne*), antropogeniczne
	Strefy morskie i przybrzeżne		
1.	Skład chemiczny i wzorce wzrostu koralowców	Temperatura wody powierzchniowej, zasolenie	Egzogeniczne, antropogeniczne
2.	Względny poziom morza	Obniżanie i podnoszenie się wybrzeża, odpływy, sedymentacja i zagęszczanie	Egzogeniczne, endogeniczne
3.	Położenie linii brzegowej	Erozja wybrzeża, użytkowanie gruntów, poziom mórz, transport osadów i depozycja	Egzogeniczne, endogeniczne, autogeniczne, antropogeniczne
	Strefy suche i półsuche		
4.	Skorupy i szczeliny na powierzchni pustyni	Suchość	Egzogeniczne, antropogeniczne
5.	Powstawanie i reaktywacja wydm	Prędkość i kierunek wiatru, wilgotność, suchość, dostępność osadów	Egzogeniczne, autogeniczne, antropogeniczne
6.	Wielkość, czas trwania i częstotliwość burz piaskowych	Transport pyłu, osuszanie, użytkowanie gruntów	Egzogeniczne, antropogeniczne
7.	Erozja wietrzna	Użytkowanie gruntów, pokrywa roślinna	Egzogeniczne, antropogeniczne
	Jeziora		
8.	Poziomy jezior i zasolenie	Użytkowanie gruntów, przepływ wody, przepływ wód podziemnych	Egzogeniczne, endogeniczne, antropogeniczne
	Wody powierzchniowe i podziemne		
9.	Jakość wód podziemnych	Zanieczyszczenie przemysłowe, rolnicze i miejskie, wietrzenie skał i gleby, użytkowanie gruntów, kwaśne opady, radioaktywność	Egzogeniczne, antropogeniczne
10.	Chemia wód podziemnych w strefie nienasyconej	Wietrzenie, użytkowanie gruntów	Egzogeniczne, endogeniczne, antropogeniczne
11.	Poziom wód podziemnych	Pobór i zasilanie	Egzogeniczne, endogeniczne, antropogeniczne
12.	Jakość wód powierzchniowych	Użytkowanie gruntów, interakcje woda-gleba-skały, natężenia przepływu	Egzogeniczne, antropogeniczne
	Rzeki i strumienie		
13.	Morfologia koryta strumieni	Obciążenie osadem, natężenia przepływu, klimat, użytkowanie gruntów, erozja	Egzogeniczne, autogeniczne, antropogeniczne

14.	Przepływ strumieni	Opady, odpływ wód ze zlewni, użytkowanie gruntów	Egzogeniczne, autogeniczne, antropogeniczne
15.	Depozycja i transport osadów rzecznych	Transport osadów, natężenia przepływu, użytkowanie gruntów, odpływ ze zlewni	Egzogeniczne, autogeniczne, antropogeniczne
	Zagrożenia naturalne		
16.	Aktywność sejsmiczna	Naturalne i wywołane przez człowieka uwalniania naprężeń gruntu (hałdy, wyrobiska)	Endogeniczne, antropogeniczne
17.	Osuwiska i lawiny	Stabilność zboczy, ruchy masowe, użytkowanie gruntów	Egzogeniczne, endogeniczne, antropogeniczne
18.	Zjawiska wulkaniczne	Przypowierzchniowy ruch magmy, przepływ ciepła, odgazowanie magmy	Endogeniczne, autogeniczne,
	Gleby		
19.	Erozja gleby i osadów	Spływ powierzchniowy, wiatr, użytkowanie gruntów	Egzogeniczne, antropogeniczne
20.	Jakość gleby	Użytkowanie gruntów, procesy chemiczne, biologiczne i fizyczne zachodzące w glebie	Egzogeniczne, antropogeniczne
	Bez kategorii		
21.	Aktywność zamarzniętego gruntu	Warunki hydrologiczne, ruch w dół zbocza, szczególnie w warstwie czynnej	Naturalne, antropogeniczne
22.	Wahania zasięgu lodowców	Opady, nasłonecznienie, odpływ wód roztopowych	Naturalne
23.	Aktywność krasowa	Chemizm i przepływ wód podziemnych, pokrywa roślinna, erozja rzeczna	Naturalne, antropogeniczne
24.	Sekwencja i skład osadów	Użytkowanie gruntów, erozja i depozycja	Naturalne, antropogeniczne
25.	Reżim temperatury podpowierzchniowej	Przepływ ciepła, użytkowanie gruntów, pokrywa roślinna	Naturalne, antropogeniczne
26.	Deformacja powierzchni	Podnoszenie się i zapadanie gruntów, powstawanie uskoków, drenaż	Naturalne, antropogeniczne
27.	Zasięg, struktura i hydrologia terenów podmokłych	Użytkowanie gruntów, produktywność biologiczna, natężenie przepływu	Naturalne, antropogeniczne

* Czynniki egzogeniczne – przede wszystkim klimatyczne/meteorologiczne (opady deszczu, wiatr, temperatura itp.): w tym ekstremalne zjawiska pogodowe. Czynniki endogeniczne związane z procesami zachodzącymi we wnętrzu Ziemi (przepływ ciepła, neotektonika, niestabilność grawitacyjna itp.). Czynniki autogeniczne to takie, które wykazują wysoki stopień struktury i organizacji bez zewnętrznych czynników, takich jak klimat lub wewnętrzna energia Ziemi.

1.1. Gleby jako wskaźniki jakości środowiska

Spośród 27 znanych geoindykatorów (tabela 1) tylko dwa bezpośrednio odnoszą się do gleby, a mianowicie „*erozja gleby i osadów*" i „*jakość gleby*". Badania stopnia erozji gleb i osadów, służą ocenie skutków i ryzyka związanych m.in. z erozją wybrzeży, z podatnością obszarów na procesy erozyjne, z degradacją gruntów i pustynnieniem, a także z monitorowaniem procesów morfodynamicznych, które obejmują depozycję i erozję. Pozwalają również lepiej zrozumieć przyczyny tych zjawisk, wynikające zarówno z działalności człowieka, jak i z naturalnych czynników, takich jak woda i wiatr. Zmiany te mogą mieć charakter katastrofalny np. osuwiska lub przebiegać powoli, jak na przykład erozja wodna na polach uprawnych (Berger 1997, 2006; Souza, Nikolodi 2016). Analiza zmian w składzie i grubości warstw oraz identyfikacja śladów erozji, takich jak odsłonięcia korzeni, czy pomiary ilości materiału transportowanego przez rzeki, dostarczają informacji na temat intensywności i zasięgu procesów erozji. Umożliwia to określenie tempa zachodzących zmian oraz podejmowanie działań mających na celu ograniczenie tego zjawiska (Berger 1997; Higgins, Wood 2001). W przypadku erozji gleb i osadów, za wskaźniki (geoindykatory) uznaje się obserwowalne skutki tych procesów, takie jak:

- powstawanie wąwozów i rynien erozyjnych na glebach rolniczych, co jest dowodem na działanie erozji wodnej (Higgins, Wood 2001);
- aktywność wydm i zwiększona ilość pyłu (Berger 1997, 2006);
- osuwiska i obrywy skalne, które są wynikiem gwałtownej erozji i transportu gleby (spowodowane przez trzęsienia ziemi, intensywne opady deszczu lub wycinkę lasów na zboczach) (Berger 1997, 2006; Higgins, Wood 2001);
- zwiększone zamulenie rzek i jezior powstające w wyniku intensywnej erozji gleby w zlewni, związanej z niewłaściwą gospodarką wodną lub wylesianiem (Berger 1997).

Drugim geoindykatorem odnoszącym się do gleb jest „*jakość gleby*". Ocenia się ją na podstawie właściwości oraz składu chemicznego jej powierzchniowej warstwy (z ang. *topsoil*) (Sappa i in. 2020; Xu, Yan 2010). Choć w praktyce jej miąższość waha się od 0 do 75 cm, najczęściej do badań pobiera się próbki z głębokości od 0-40 lub 0-60 cm (Garbout i in. 2013; Muzalevskiy 2020; Xu, Makowsky 2010; Yang i in. 2023). W powierzchniowej warstwie gleby, ze względu na jej bezpośredni kontakt z atmosferą, ekspozycję na promieniowanie słoneczne, wahania temperatury, wzmożoną aktywność mikroorganizmów, a także wysoką zawartością większości składników odżywczych, zachodzą intensywne procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, a także następuje zwiększona akumulacja różnego rodzaju zanieczyszczeń

zarówno organicznych (np. pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), jak i nieorganicznych (metale śladowe np. rtęć, ołów, kadm, cynk) (Bahram i in. 2018; Han i in. 2017; Kim, Lakshmi 2019; Zhang i in. 2018, 2022; Žifčáková i in. 2017). Z tego względu badania powierzchniowych warstw gleby umożliwiają nie tylko monitorowanie zachodzących w niej zmian, ale również ocenę jej jakości, gdyż gleba jest jednym z głównych miejsc depozycji zanieczyszczeń (Berger 1997; Higgins, Wood 2001).

W ocenie jakości gleby wykorzystuje się wskaźniki glebowe, które dzieli się na trzy podstawowe grupy: fizyczne, chemiczne i biologiczne (Sharma i in. 2023). Przykładami wskaźników jakości gleby są (Berger 1997, 1998, 2006):

- zmiany pH gleby, które mogą wskazywać na wpływ kwaśnych zanieczyszczeń pochodzących z niewłaściwego nawożenia, a także z depozycji atmosferycznej (Berger 2006);
- zawartość pierwiastków śladowych, np. rtęci, kadmu czy ołowiu, która może być wynikiem działalności przemysłowej lub na przykład stosowania osadów ściekowych jako nawozu;
- obecność pestycydów świadcząca o intensywnym rolniczym użytkowaniu gleby;
- zasolenie, które może wzrastać w wyniku niewłaściwego nawodnienia, szczególnie w rejonach suchych i półsuchych (Berger 1997).

Niezwykle istotnym elementem oceny jakości gleb jest także identyfikacja czynników wpływających na akumulację i sorpcję zanieczyszczeń (Sharma i in. 2023). Wśród nich wymienić można: strukturę i teksturę gleby, pH, zawartość glebowej materii organicznej (z ang. *Soil Organic Matter* – SOM), składników odżywczych i mineralnych, aktywność mikrobiologiczną oraz obecność innych zanieczyszczeń, które wpływają na dynamikę interakcji między zanieczyszczeniami a składnikami gleby, w tym na mechanizmy adsorpcji (Sharma i in. 2023). Ważną rolę odgrywają również temperatura i czas kontaktu zanieczyszczenia z glebą, jednak wpływ temperatury na zjawisko sorpcji jest złożony i zależy od rodzaju związków które ulegają temu procesowi (Hiller i in. 2008).

Odczyn gleby jest jednym z najczęściej badanych parametrów, gdyż odgrywa istotną rolę w procesach biogeochemicznych, regulując m.in. aktywność enzymów glebowych (Sharma i in. 2023). Wyższe pH (lekko zasadowe, ok. 6,5-8,0) sprzyja różnorodności i liczebności bakterii występujących w glebie, natomiast w glebach kwaśnych obserwuje się nie tylko ich zmniejszenie liczebności, ale także ograniczenie obiegu składników odżywczych. Przy czym zmiany pH gleby silniej oddziałują na bakterie glebowe niż na grzyby w niej bytujące (Rousk i in. 2010; Xiong i in. 2024). Wysokie pH może również stymulować

aktywność enzymatyczną, np. w procesie denitryfikacji, a także przyspieszać metabolizm bakterii np. z grupy *Firmicutes.*

Gleby naturalne, które powstały bez ingerencji człowieka w wyniku naturalnych procesów glebotwórczych, charakteryzują się zazwyczaj kwaśnym lub lekko kwaśnym odczynem, mieszczących się w zakresie od 4,6 do 5,7. Takie pH nie sprzyja dostępności składników odżywczych i aktywności mikroorganizmów, natomiast zwiększa rozpuszczalność, a tym samym biodostępność pierwiastków potencjalnie toksycznych (Nortjé, Laker 2021; Wang, Kuzyakov 2024). Niska zawartość frakcji ilastej, niewielka pojemność wymiany kationów oraz ograniczona ilość zasad wymiennych, w połączeniu z niskim pH, sprawiają, że gleby te są podatne na przekształcenia wynikające z działalności człowieka, obejmującej m.in. wylesianie, rolnictwo, budownictwo, górnictwo, działalność przemysłową i transport (Berger 1998; Koptsik i in. 2023). W warunkach niskiego pH kluczową role odgrywają również amorficzne i aktywne formy tlenków i wodorotlenków Mn, Fe i Al, które silnie sorbują pierwiastki śladowe, ograniczając ich mobilność i biodostępność. Zdolność sorpcyjna tych tlenków wzrasta wraz ze spadkiem pH, co wynika ze zwiększonej liczby dostępnych miejsc wiązania pierwiastków (Ren i in. 2020; Zafeiriou i in. 2020).

Glebowa materia organiczna, występująca w postaci stabilnej (humus, związki organiczne związane z minerałami), jak i labilnej (rozpuszczalny węgiel organiczny, cząstki organiczne, resztki roślinne), odgrywa kluczową rolę w procesie zatrzymywania zanieczyszczeń w glebie. Odpowiada między innymi za agregację i stabilność struktury glebowej. Wpływa również na takie właściwości gleby jak, napowietrzenie, retencja wody, czy też dostępność składników odżywczych (Bucka i in. 2019; Voltr i in. 2021). Zróżnicowanie w obrębie frakcji tworzących glebową materię organiczną znacząco wpływa na jej zdolność sorpcji zanieczyszczeń, co wynika m.in. z różnic w strukturze chemicznej związków wchodzących w jej skład. Generalnie, większa zawartość materii organicznej, charakteryzującej się rozwiniętą powierzchnią i obecnością miejsc wiązania zanieczyszczeń, zwiększa zdolność sorpcyjną gleby (Harju i in. 2021). Materia organiczna może również wspomagać mikrobiologiczny rozkład zanieczyszczeń, zwiększając naturalną zdolność samooczyszczania się gleb (Harju i in. 2021), dostarcza mikroorganizmom łatwo dostępnych związków węgla i stanowi źródło energii, które stymuluje ich wzrost oraz aktywność enzymatyczną, co z kolei przyspiesza rozkład zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych (Liu i in. 2025; Oro i in. 2024; Zhan 2024). Udział glebowej materii organicznej jest silnie zależny od pH roztworu glebowego. W warunkach niskiego pH grupy funkcyjne SOM ulegają protonowaniu, co zmniejsza ujemny ładunek powierzchniowy glebowej materii organicznej

ze względu na słabe właściwości kwasowo-zasadowe tych grup. Z kolei przy wyższym pH następuje ich deprotonacja, prowadząca do zwiększenia ujemnego ładunku. Gleby charakteryzujące się dużą zawartością minerałów ilastych mają trwały ładunek powierzchniowy, niezależny od pH (Strawn 2021).

Obecność innych zanieczyszczeń w glebie może prowadzić do konkurencji w procesie sorpcji (He 2024). Istotną rolę odgrywają również właściwości fizyczne i chemiczne poszczególnych związków. Większe cząsteczki charakteryzują się mniejszą zdolnością dyfuzji, co ogranicza ich szybkość sorpcji i przenikanie do porów glebowych. Przykładowo, antracen przy niskich stężeniach wykazuje większą zdolność dyfuzyjną niż naftalen (He 2024). Rozpuszczalność związku wpływa natomiast na jego biodostępność – niższa rozpuszczalność często koreluje z wyższym potencjałem sorpcyjnym. Zanieczyszczenia o charakterze hydrofobowym są „chętniej" sorbowane przez materię organiczną, przy czym uzależnione jest to przede wszystkim od obecności określonych grup funkcyjnych (Pan i in. 2008; Semple i in. 2003).

Gleba stanowi siedlisko życia wielu organizmów, które uczestniczą w kluczowych procesach, takich jak obieg składników odżywczych, czy rozkład materii organicznej (Sharma i in. 2023). Mikroorganizmy odgrywają istotną rolę w interakcjach między glebą a roślinami, a także są niezbędne do utrzymania jej jakości. Największa aktywność mikroorganizmów obserwowana jest w powierzchniowej warstwie gleby, gdzie występuje większa ilość łatwo dostępnych składników odżywczych, materii organicznej oraz tlenu (Gartzia-Bengoetxea i in. 2016; Hsiao i in. 2018; Naylor i in. 2022; Piotrowska-Długosz i in. 2024). Mikroorganizmy glebowe biorą udział w procesach sorpcji i degradacji zanieczyszczeń występujących w glebie. Produkują one enzymy pozakomórkowe, które rozkładają złożone związki do prostszych, bardziej dostępnych form. Przykładowo, węglowodory aromatyczne i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne ulegają rozkładowi pod wpływem mono- i dioksygenaz do kwasów dikarboksylowych, alkoholi i dwutlenku węgla (Das, Banik 2024; Feng i in. 2022; Xu i in. 2021). Zdolność ta jest wykorzystywana w procesie bioremediacji gleb zanieczyszczonych związkami organicznymi, w którym wykorzystuje się naturalnie zachodzące procesy takie jak sorpcja, rozkład enzymatyczny, czy też tworzenie biofilmu – wielokomórkowej struktury składającej się z grupy mikroorganizmów połączonych zewnątrzkomórkową substancją polimeryczną (EPS), chroniącą je przed niekorzystnymi warunkami (Das, Banik 2024; Redmile-Gordon i in. 2014).

Niektóre mikroorganizmy wykazują zdolność akumulacji pierwiastków śladowych, poprzez ich sorpcję na powierzchni komórek własnych, co związane jest z obecnością licznych

grup funkcyjnych, m.in. fosforanowych, aminowych, hydroksylowych czy karboksylowych. Mikroorganizmy mogą również transportować jony metali do wnętrza komórek i wiązać je z białkami lub magazynować w organellach, co zmniejsza ich dostępność i toksyczność (Czikkely i in. 2018; Sharma i in. 2023; Zhao i in. 2024). Dodatkowo, niektóre gatunki przekształcają i unieruchamiają metale ciężkie w postaci ich nierozpuszczalnych form poprzez wydzielanie fosforanów lub kwasów organicznych (García-García i in. 2016).

Aktywność enzymów glebowych, których źródłem są mikroorganizmy, a także resztki roślinne i zwierzęce (związki aktywne uwalniane podczas ich degradacji) jest skorelowana z zawartością węgla organicznego i maleje wraz z głębokością profilu glebowego, niezależnie od rodzaju gleby (Olszowska 2010; Sharma i in. 2023). Aktywność ta wpływa na procesy związane z obiegiem węgla (m.in. regulacja enzymów takich jak C-glukozydaza czy inwertaza), obiegiem azotu (np. ureaza), ale też świadczy o ogólnej aktywności enzymów takich jak dehydrogenaza czy katalaza. Bezpośrednio z poziomem aktywności glebowej związana jest szybkość dostarczania azotu do gleby, która stanowi wskaźnik niedoboru azotu (Sharma i in. 2023).

Gleba stanowi środowisko oddziaływania czynników abiotycznych i biotycznych. Zachodzą w niej cykle biogeochemiczne oraz procesy transformacji wielu związków chemicznych (Berg 2018; Berger 1997; Souza, Nicolodi 2016). To głównie w jej powierzchniowych warstwach, na drodze procesów chemicznych i fizycznych, gromadzą się zanieczyszczenia, co umożliwia wykorzystanie gleby w ocenie jakości środowiska (Sharma i in. 2023). Badania powierzchniowych warstw gleby, pod kątem obecności m.in. pierwiastków głównych i śladowych, czy też związków organicznych i metaloorganicznych, nie tylko dostarczają informacji o ich przestrzennym rozkładzie, ale również umożliwiają identyfikację źródeł ich pochodzenia (Hošek i in. 2024; Uzarowicz i in. 2024). Interpretując wyniki takich badań należy jednak uwzględnić zmienność w obrębie profilu glebowego. Próbki pobrane z tej samej głębokości mogą reprezentować różne (pod)poziomy glebowe, co może mieć wpływ na właściwą ocenę stopnia zanieczyszczenia badanego środowiska (Hošek i in. 2024).

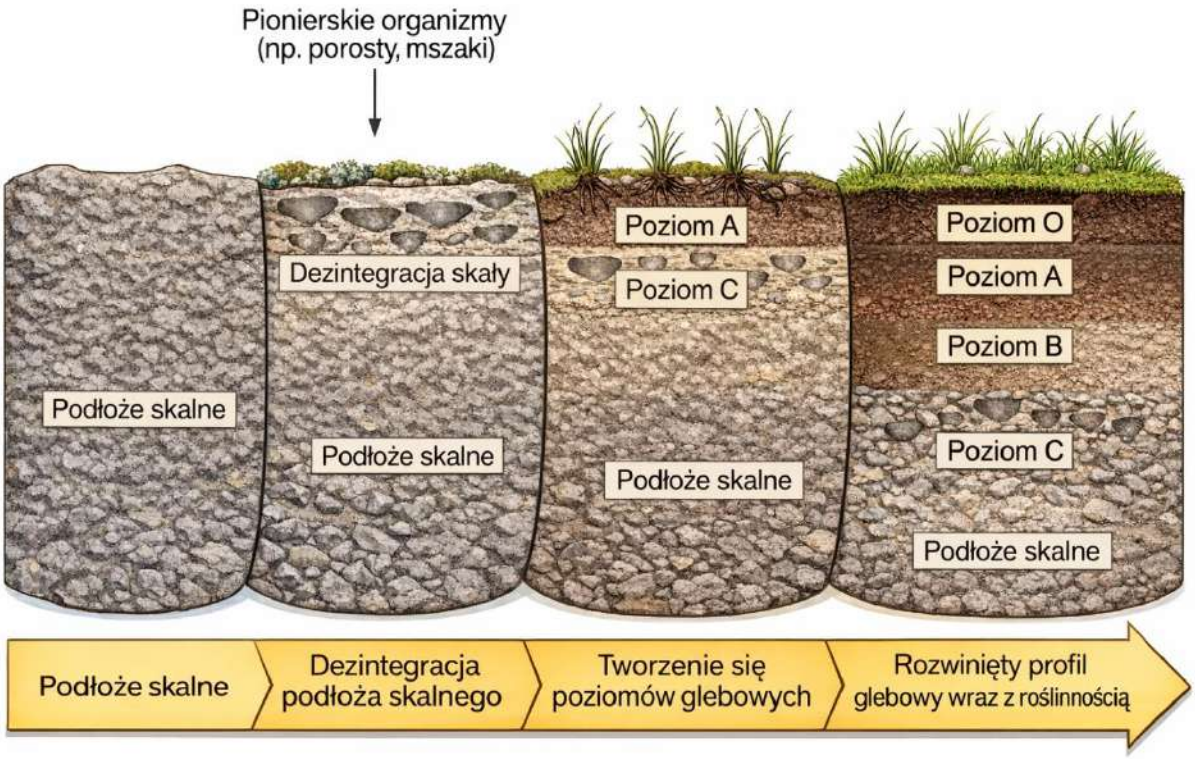
Rozdział 2. Gleba i profile glebowe

Gleba wg. definicji to „nieskonsolidowany materiał mineralny na powierzchni ziemi, który powstaje pod wpływem czynników genetycznych i środowiskowych" (Migaszewski, Gałuszka 2017). Jest to naturalna powierzchniowa warstwa litosfery, składająca się z materii organicznej (organizmy żywe – bakterie, pierwotniaki, grzyby, glony, nicienie, drobne zwierzęta, resztki roślinne i zwierzęce, stabilna i niestabilna materia organiczna), frakcji mineralnej (minerały ilaste, węglany oraz tlenki, które powstają w wyniku wietrzenia skał, wspomaganego czynnikami geologicznymi, hydrologicznymi i biologicznymi), wody i rozpuszczonych w niej substancji oraz gazów (azot, dwutlenek węgla, powietrze, amoniak). Skład gleby zmienia się i zależy od: skały macierzystej, topografii, klimatu i aktywności organizmów żywych (Kalev, Toor 2018; Migaszewski, Gałuszka 2017).

Istotny wpływ na typ tworzącej się gleby ma budowa geologiczna terenu. Przykładowo, gleby brunatne powstają na glinach, iłach, iłowcach, zawierających węglan wapnia; rędziny występują na skałach węglanowych, takich jak dolomity, margle, wapienie; gleby bielicowe rozwijają się na luźnych skałach polodowcowych (piaskach, żwirach, pyłach), natomiast czarnoziemy na lessach i utworach lessopodobnych. Strukturę i rodzaj poziomów glebowych warunkuje nie tylko rodzaj skały macierzystej, ale także warunki środowiskowe i biologiczne (Migaszewski, Gałuszka 2017).

Gleba, jest środowiskiem, w którym zachodzi wiele procesów fizykochemicznych, wpływających nie tylko na jej skład chemiczny, ale także na dostępność i mobilność składników odżywczych oraz zanieczyszczeń. Wśród nich wymienić należy wytrącanie, rozpuszczanie, sorpcję, desorpcję, utlenianie i redukcję. Ważną rolę w funkcjonowaniu gleby, jak już wspomniano, odgrywają organizmy glebowe, które uczestniczą w przemianach m.in. związków węgla, siarki, azotu i fosforu. Ich aktywność może znacząco wpływać na właściwości fizykochemiczne oraz jakość gleby (Błońska i in. 2016a; Kalev, Toor 2018; Mohamed i in. 2010).

W klimacie umiarkowanym w wyniku procesów glebotwórczych, powstaje gleba wykazująca charakterystyczne rozwarstwienie pionowe z mniej lub bardziej wykształconymi poziomami glebowymi (genetycznymi), które tworzą tzw. profil glebowy (ryc. 1). W profilu tym zapisana jest historia gleby, a właściwości jej poszczególnych poziomów są odzwierciedleniem przeszłych i obecnych procesów glebowych. Dlatego też, ich analiza fizykochemiczna wykorzystywana jest w badaniach dotyczących genezy gleby, jej właściwości, a także procesów w niej zachodzących (Hartemink i in. 2020).



Ryc. 1. Powstawanie gleby (profilu glebowego) z wyodrębnionymi poziomami glebowymi (na podstawie: Migaszewski, Gałuszka 2017).

Poziomy glebowe to warstwy, które różnią się między sobą barwą, teksturą i strukturą, a także składem chemicznymi i właściwościami (Hartemink i in. 2020). Najwyżej położonym poziomem glebowym w profilu glebowym jest poziom organiczny (O), którego głównym składnikiem jest glebowa materia organiczna. Charakteryzuje się on ciemnym kolorem pochodzącym od związków organicznych wchodzących w skład glebowej materii organicznej. Grubość poziomu O jest różna i waha się od 1 do 30 cm (Lasota i in. 2020; Migaszewski, Gałuszka 2017; Ukalska-Jaruga i in. 2019). W poziomie tym materia organiczna może występować w postaci świeżo, częściowo lub znacząco rozłożonej, a jej zawartość przekracza 20%. Frakcja mineralna stanowi w nim jedynie niewielki udział. W skład poziomu organicznego gleb leśnych wchodzą tzw. podpoziomy glebowe różniące się przede wszystkim stopniem rozkładu materii organicznej, m.in. podpoziom ściółki leśnej (Ol) czy podpoziom detrytyczno-epihumusowy (butwinowy) (Ofh) (Hartemink i in. 2020; Migaszewski, Gałuszka 2017).

W skład glebowej materii organicznej wchodzą koloidy organiczne, w tym substancje humusowe takie jak kwasy fulwowe, humusowe i huminy, a także węgiel pochodzący z niepełnego spalania materiałów organicznych, w tym biomasy i paliw kopalnych. Substancje te posiadają właściwości sorpcyjne, co sprawia, że w poziomie tym chętnie gromadzą się związki nieorganiczne i organiczne, w tym również różnego rodzaju zanieczyszczenia. Skład

glebowej materii organicznej zmienia się w zależności od skały macierzystej, typu gleby, rodzaju drzewostanu oraz stopnia rozkładu (Gałka, Łabaz 2014; Ukalska-Jaruga i in. 2019).

Poniżej poziomu organicznego (O) znajduje się poziom próchniczny (A), który jest określany jako poziom mineralny (Hartemink i in. 2020). Charakteryzuje się on barwą od ciemnoszarej poprzez brunatną, aż po niemal czarną, która pochodzi od zhumifikowanej materii organicznej zmieszanej z frakcją mineralną. Poziom ten zawiera mniej niż 20% materii organicznej, natomiast więcej minerałów ilastych oraz uwodnionych tlenków i wodorotlenków żelaza, manganu i glinu, które działają jak naturalne sorbenty w stosunku do związków organicznych i pierwiastków śladowych (Migaszewski, Gałuszka 2017). Poziom mineralny A, wzbogacony w materię organiczną to poziom próchniczno-mineralny (Ah). Ma on ciemną barwę pochodzącą od wysokiej zawartości próchnicy (Bryk 2023). Z tego też względu w glebach leśnych niekiedy trudno jest go odróżnić od poziomu O (Hartemink i in. 2020).

Poniżej poziomu A znajduje się poziom wymywania (eluwialny) (E) (Migaszewski, Gałuszka 2017). Poziom ten ma barwę jasnoszarą lub białą, która pochodzi od ziaren kwarcu pozbawionych otoczek żelazistych. Składa się on głównie z ziaren kwarcu, minerałów odpornych na wietrzenie oraz znacznie mniejszej ilości minerałów ilastych, uwodnionych tlenków i wodorotlenków oraz materii organicznej w porównaniu z poziomami nadległymi i podścielającymi (Hartemink i in. 2020; Migaszewski, Gałuszka 2017; Osman 2013).

Pomiędzy poziomem A (lub E) a poziomem C (skały macierzystej) występuje poziom wzbogacenia (wmywania lub iluwialny) (B) (Migaszewski, Gałuszka 2017). W jego skład wchodzą minerały ilaste, uwodnione tlenki i wodorotlenki glinu, manganu, żelaza oraz pierwiastki śladowe, które pochodzą z rozkładu minerałów pierwotnych, bądź są produktami wmywania z wyższych warstw gleby (Hartemink i in. 2020; Migaszewski, Gałuszka 2017).

Poniżej poziomu B, znajduje się poziom C, czyli poziom skały macierzystej. Tworzy go nieskonsolidowany materiał mineralny, który nie wykazuje cech charakterystycznych innych poziomów glebowych. Poziom C odpowiada strefie wietrzenia, gdzie gromadzą się, pochodzące z podłoża skalnego m.in. węglany wapnia i magnezu, czy też rozpuszczalne związki sodu i potasu (Migaszewski, Gałuszka 2017; Osman 2013). W systemie WRB (z ang. *World Reference Base for Soil Resources*) poziom C obejmuje również warstwy wapienne i krzemionkowe, takie jak koralowce i muszle (Hartemink i in. 2020).

Gdy wody podziemne występują płytko to wtedy może powstać poziom glejowy (G) o barwie stalowoszarej, który jest wynikiem redukcji Fe(III→II) (Migaszewski, Gałuszka 2017).

Najniżej położonym poziomem glebowym jest poziom oznaczany literą R, czyli tzw. podłoże skalne, który tworzy skała podścielająca pochodzenia osadowego, magmowego lub metamorficznego (Migaszewski, Gałuszka 2017).

Poziomy glebowe nie zawsze są wyraźnie rozdzielone. Jeśli w którymś z poziomów pojawiają się cechy poziomów sąsiednich (nad- lub podległych), klasyfikuje się go jako poziom przejściowy. Natomiast gdy grubość takiego poziomu przekracza 5 cm jest to poziom mieszany (Migaszewski, Gałuszka 2017). Przykładowo, poziom próchniczny (A) często współwystępuje z poziomem eluwialnym (E) i tworzy mieszany poziom próchniczno-eluwialny (AE) o barwie szarej. Ma on cechy charakterystyczne dla obu poziomów, ponieważ zawiera zarówno materię organiczną jak i frakcję mineralną. Poziom ten powstaje w procesie wymywania, w wyniku, którego minerały i składniki odżywcze są wypłukiwane w dół profilu glebowego. Dlatego w porównaniu do poziomu A charakteryzuje się on jaśniejszym kolorem. Tak jak i w przypadku typowego poziomu eluwialnego, proces wymywania prowadzi do niższej zawartości materii organicznej, minerałów ilastych i uwodnionych tlenków i wodorotlenków Fe, Mn i Al w porównaniu z poziomem próchnicznym (Bryk 2023).

Jak już wspomniano, poziomy glebowe różnią się m.in. miąższością, składem chemicznym, właściwościami fizycznymi i biologicznymi, dlatego w przypadku ich występowania, próbki powinny być pobierane nie tylko z konkretnej głębokości, ale z odpowiednich poziomów lub podpoziomów genetycznych, zwłaszcza jeśli są one wyraźnie wykształcone. Tylko w ten sposób można uniknąć błędnej interpretacji wyników oraz zapewnić reprezentatywność próbek w odniesieniu do wybranych poziomów glebowych.

2.1. Podpoziom glebowy detrytyczno-epihumusowy (Ofh) – struktura i właściwości

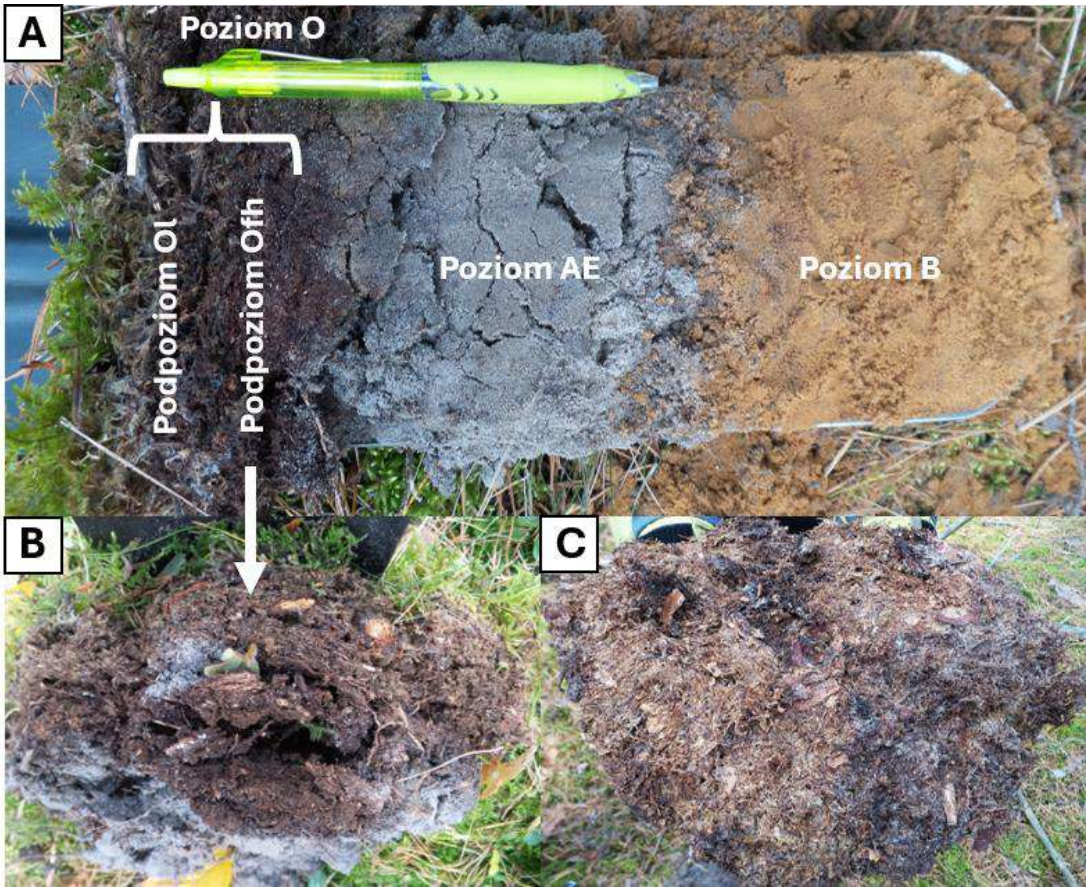
W skład powierzchniowej warstwy gleby wchodzą poziomy glebowe, a mianowicie poziom organiczny (O) i próchniczny (A). Poziom organiczny składa się z ponad 20% materii organicznej o różnym stopniu rozkładu (świeża, częściowo lub całkowicie rozłożona), a jego miąższość waha się od kilku do kilkudziesięciu centymetrów (~30 cm). Jak wspomniano w poprzednim podrozdziale w skład poziomu O wchodzą różne podpoziomy genetyczne: Ol (podpoziom ściółki), Oi (podpoziom, w którego skład wchodzi słabo rozłożony materiał organiczny), Oe (podpoziom, w którego skład wchodzi średnio rozłożony materiał organiczny), Oa (podpoziom, w którego skład wchodzi całkowicie rozłożony materiał organiczny), Of (podpoziom butwinowy), Oh (podpoziom epihumusowy). W literaturze spotyka się również określenia poziom: L (poziom nagromadzenia materii organicznej w formie pierwotnej),

F (poziom częściowo rozłożonej materii organicznej), H (poziom nagromadzenia rozłożonej materii organicznej) (Kabała i in. 2019; Osman 2013).

Podpoziomy glebowe mogą również występować samodzielnie lub w postaci zmieszanej, czego przykładem jest podpoziom Ofh, który swoim wyglądem przypomina splątane włókna tytoniu, tworzące matę o barwie od ciemnobrązowej do ciemnoszarej (ryc. 2) (Migaszewski i in. 2002; Migaszewski, Gałuszka 2008). Zarówno skład jak i struktura podpoziomu Ofh, sprawia, że działa on jak „naturalna gąbka", która ma zdolność zatrzymywania różnego rodzaju związków chemicznych, ograniczając ich przemieszczanie się w obrębie profilu glebowego. Dzięki temu stanowi dla nich swego rodzaju barierę geochemiczną (Migaszewski i in. 2002; Migaszewski, Gałuszka 2008; Lu i in. 2012). Głównym składnikiem tego podpoziomu jest glebowa materia organiczna, która może być częściowo lub całkowicie rozłożona, przy czym stopień rozkładu jest jednym z czynników warunkujących jej skład i właściwości (Kopecký i in. 2022; Lasota i in. 2020; Ukalska-Jaruga i in. 2019). Wyniki badań Gałki i Łabaz (2013) wykazały, że jednym z czynników, mających istotny wpływ na właściwości chemiczne i fizyczne glebowej materii organicznej jest typ lasu. I tak, w (pod)poziomach Ofh i A pod drzewostanami dębowymi materia organiczna zawiera więcej „dojrzałych" kwasów huminowych o wyższym stopniu kondensacji w porównaniu do materii organicznej występującej w lasach iglastych. Ponadto pochodzenie i stopień rozkładu materii organicznej mają wpływ na zdolność gleby do magazynowania wody. Gleba i ściółka w lasach mieszanych np. dębowo-bukowych charakteryzuje się wyższą pojemnością wodną niż w lasach iglastych np. sosnowych lub świerkowych, co wynika z większej różnorodności i szybszego rozkładu liści w porównaniu do igieł. Prowadzi to do powstania bardziej porowatej warstwy organicznej, która ma różny stopień rozkładu materii organicznej. Im bardziej rozłożona materia organiczna (niższy stosunek C/N), tym większa zdolność do magazynowania wody. W miarę rozkładu ściółki pojemność wodna wzrasta nawet o 40-50% (Ilek i in. 2015, 2024; Su, Liu 2022; Wang i in. 2023).

Kolejnym czynnikiem wpływającym na rodzaj tworzącej się próchnicy jest aktywność biologiczna gleby. Wysoka aktywność biologiczna prowadzi do powstania próchnicy typu mull typowej dla lasów liściastych, która charakteryzuje się występowaniem dobrze rozwiniętego poziomu próchnicznego, niska aktywność przyczynia się do tworzenia próchnicy typu mor, charakterystycznej dla lasów iglastych, z dobrze rozwiniętymi (pod)poziomami m.in. Ol, Of, Oh i Ofh, a umiarkowana aktywność, do próchnicy typu moder (w lasach mieszanych), która łączy cechy obu wcześniejszych typów. Próchnica typu mull jest wymieszana z frakcją

mineralną gleby, natomiast próchnica mor jest dobrze oddzielona od leżącej niżej warstwy mineralnej (Błońska i in. 2016a; Lasota i in. 2020; Osman 2013).



Ryc. 2. Przykładowy profil glebowy (A), podpoziom Ofh – przekrój (B), widok z góry (C) (zdjęcia własne).

Najwyższą aktywnością biologiczną cechują się powierzchniowe poziomy i podpoziomy glebowe, w tym podpoziom Ofh, w którym to aktywność niektórych enzymów np., kwaśnej fosfatazy, asparaginazy, dehydrogenazy, β-glukozydazy, czy ureazy może być nawet do 70% wyższa niż w poziomach podległych (Błońska i in. 2016b; Błońska i in. 2017; Błońska, Lasota 2017a; Januszek i in. 2015; Lasota i in. 2020). Enzymy te biorą udział, między innymi, w rozkładzie materii organicznej, dzięki czemu mierząc ich aktywność można również badać zmiany w niej zachodzące (Błońska, Lasota 2017a; Januszek i in. 2015; Olszowska 2010). Duża zawartość materii organicznej oraz wysoka aktywność enzymów glebowych warunkują kwaśne pH (pod)poziomów organicznych. Nie inaczej jest w przypadku podpoziomu Ofh, którego pH ekstraktów glebowych waha się od 2,7 do 5,6 (tabela 2) (Błońska i in. 2017; Jonczak i in. 2019; Lasota i in. 2020; Małek i in. 2014).

Aktywność mikrobiologiczna jest związana z obecnością azotu, który wpływa na szybkość rozkładu i humifikacji materii organicznej (Duiker 2022). Podpoziom Ofh jest źródłem pierwiastków biogennych takich jak azot, siarka i fosfor, a ich zawartość zależy m.in. od rodzaju drzewostanu, skały macierzystej, typu gleby i stopnia rozkładu materii organicznej. Zawartość tych pierwiastków jest zazwyczaj niższa w lasach liściastych (zwłaszcza pod bukami), niż w lasach iglastych (np. z drzewostanem świerkowym) i mieszanych (Gałka, Łabaz 2013, 2014; Šrámek, Fadrhonsová 2018; Ukalska-Jaruga i in. 2019).

Podpoziom Ofh, ze względu na swoją charakterystyczną budowę i właściwości, od lat przyciąga uwagę badaczy z różnych dziedzin – pedologii, geochemii, chemii i biologii (tabela 2). Dotychczas analizowano go głównie pod kątem podstawowych właściwości fizykochemicznych, aktywności enzymatycznej, przebiegu humifikacji oraz zawartości materii organicznej i składników odżywczych (tabela 2). W ramach tych badań oceniano m.in.:

- zróżnicowanie zawartości materii organicznej w zależności od typu drzewostanu (lasy liściaste i iglaste);
- właściwości poziomów glebowych, w tym podpoziomu Ofh, z uwzględnieniem ich przydatności dla uprawy roślin;
- aktywność enzymatyczną i tempo rozkładu materii organicznej;
- przebieg humifikacji oraz czynniki warunkujące ten proces.

Podpoziom ten wyróżnia się na tle pozostałych poziomów glebowych. Oznaczenia zawartości pierwiastków śladowych i związków organicznych wskazują na jego zwiększone właściwości akumulacyjne zwłaszcza w odniesieniu do wybranych pierwiastków śladowych (np. Cd, Hg, Pb, Zn), związków organicznych (np. WWA) oraz radionuklidów (np. ^{40}K, ^{137}Cs, ^{241}Am, $^{239+240}$Pu) (Kubica i in. 2007; Lasota i in. 2020; Łyszczarz i in. 2022; Maciaszek i in. 2009; Migaszewski, Gałuszka 2008; Migaszewski i in. 2001, 2002, 2005; Syrek i in. 2006).

Uzyskane wyniki potwierdzają wyjątkowy charakter tego podpoziomu, który może być potencjalnym geoindykatorem jakości środowiska w odniesieniu do związków opisanych powyżej, jednak teza ta wymaga potwierdzenia na większej próbie badanej.

Tabela 2. Badania podpoziomu Ofh w literaturze na przestrzeni lat.

Lata/okres pobierania próbek	Kraj pobierania próbek	Oznaczone parametry/anality	Literatura
1991	Niemcy	pH, materia organiczna, TN, pojemność wymienna kationowa gleby, jony wymienne, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, $^{239+240}Pu$, ^{241}Am, ^{137}Cs,	Bunzl i in. 1995
1994-2010	Belgia	pH, TN, S, C/N, efektywna pojemność wymienna kationowa gleby, stopień wysycenia zasadami, NH_4^+, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+}, Na^+, Al	Verstraeten i in. 2012
1995-2019	Grecja	pH, TOC, pojemność wymienna kationowa gleby, $Mn_{(całkowity\ i\ dostępny)}$	Michopoulos i in. 2021
1998	Polska	pH, TOC, TIC, TC, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, S, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn	Migaszewski i in. 2001 oraz nieopublikowane dane
1998-2003	Polska	Hg, Ni, Pb, S, Zn, Σ17WWA	Migaszewski, Gałuszka 2008
1998-2000	Polska	pH, kwasowość hydrolityczna, suma zasadowych kationów wymiennych, pojemność sorpcyjna, stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego kationami zasadowymi, kwasowość wymienna, TN, TOC, C/N, Al, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, Zn	Maciaszek i in. 2009
2000	Polska	Cd, Cu, Hg, Pb, S, Zn, fenole, WWA	Migaszewski i in. 2002
2000	Polska	pH, Al, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Se, Sr, Th, Ti, V, W, Y, Zn, Zr, $\delta^{34}S$	Gałuszka 2005
2001-2002	Polska	pH, TC, TN, C/N, Al, Ca, Cd, Cu, K, Mg, Mn, Na, Pb, Zn	Syrek i in. 2006
2001-2005	Polska	pH, materia organiczna, Al, Cr, Fe, K, Pb, Si, Zn, ^{137}Cs, ^{40}K	Kubica i in. 2007
2002	Polska	As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, S, Ti, V, Zn	Migaszewski i in. 2004
2002	Polska	pH, TOC, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, S, Ti, V, Zn	Migaszewski i in. 2005
2002-2005	Polska	pH, stopień wysycenia zasadami, TC, TN, C/N, $N\text{-}NH_4^+$, $N\text{-}NO_3^-$, $P\text{-}PO_4^{3-}$	Parzych i in. 2011
2003	Polska	pH, materia organiczna, ^{137}Cs, ^{40}K	Kubica i in. 2005
2004	Polska	TOC, TN, fenole	Banach-Szott, Debska 2008
2005	Polska	pH, materia organiczna, TN, C/N, pojemność wodna, tempo respiracji gleby, Ca, Mg, Mn, K, Na	Klimek, Niklińska 2010
2005	Polska	pH, TN, materia organiczna, C/N, aktywność mikroorganizmów glebowych, Ca, Mg, Mn, K, Na	Niklińska, Klimek 2011
2007	Polska	pH, TOC, aktywność enzymatyczna	Olszowska 2010
2008	Polska	pH, aktywność enzymatyczna, TC, TN, C/N, Ca, K, Mg, Na	Lasota i in. 2021a
2009-2010	Polska	pH, TC, TN, C/N, aktywność enzymatyczna, kwasowość hydrolityczna, efektywna pojemność wymiany kationowej, stopień nasycenia gleby kationami alkalicznymi, Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Mg, K, Ni, P, Pb, Zn	Błońska i in. 2016b

2010	Polska	pH, TC, TN, C/N, kwasowość hydrolityczna i wymienna, Al, Ca, Cr, Mg, K, Na, Ni, P, S	Małek i in. 2014
2010	Polska	Aktywność dehydrogenazy, kwasowość hydrolityczna, stopień wysycenia zasadami, pojemność sorpcyjna, TC, TN, C/N, Ca, K, Mg, Na	Januszek i in. 2015
2010-2013	Polska	pH, przewodność elektrolityczna, zawartość $CaCO_3$	Kusza i in. 2016
2011	Polska	Pierwiastki ziem rzadkich	Dołęgowska, Migaszewski 2013
2011	Polska	pH, materia organiczna, Cu, Fe, Mn, Zn	Parzych 2014
2012	Polska	pH, materia organiczna, pojemność kapilarna, TC, TN, gęstość objętościowa i właściwa, całkowita porowatość	Ilek i in. 2015
2014	Polska	TOC, TN, materia organiczna, absorpcja wody do materii organicznej	Ilek i in. 2019
2014	Polska	pH, aktywność enzymów glebowych, TC, TN, C/N, Al, Ca, Cd, Cr, Mg, K, Ni, P, Pb, Zn	Błońska i in. 2017
2018	Polska	pH, TC, TN, C/N, kwasowość hydrolityczna i wymienna, aktywność enzymów glebowych, Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Lasota i in. 2020
2020	Polska	pH, TC, TN, C/N, Ca, K, Mg, Na, P, Σ15 WWA, aktywność enzymatyczna, frakcje glebowej materii organicznej	Łyszczarz i in. 2022
2023	Rosja	TOC	Akhmetova i in. 2024
-		TOC, TN, C/N, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Cl^-, NH_4^+, SO_4^{2-}, NO_3^-	Porębska i in. 2004
-	Polska	pH, TC, TIC, DOC, TOC, TN, DN, kwasy humusowe	Drag i in. 2007
-	Polska	pH, materia organiczna, skład frakcyjny związków próchnicznych, TOC, H, N_{org}, O, C/N, N/C, O/C, O/H, H/C	Gałka, Łabaz 2013, 2014
-	Bułgaria	pH, TOC, TN, C/N, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, Zn	Karatoteva 2016
-	Polska	pH, aktywność β-glukozydazy, TC, TN, C/N, Al, Ca, K, Mg, Na, kationy zasadowe (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+)	Błońska, Lasota 2017a
-	Czechy	pH, TC, TN, C/N, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Zn	Šrámek, Fadrhonsová 2018
-	Polska	pH, TOC, TN, C/N, P i frakcje fosforu	Jonczak i in. 2019
-	Polska	pH, TOC, TN, C/N, kwasowość hydrolityczna, wymienne kationy zasadowe, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn, $CaCO_3$	Świercz 2021
-	Rosja	pH, TC, TN, C/N, N_{hyr}, gęstość objętościowa gleby, aktywność enzymów glebowych, Cu, K, Ni, P, S	Galibina i in. 2024

Wyjaśnienie skrótów: TN – azot całkowity, TOC – całkowity węgiel organiczny, TIC – całkowity węgiel nieorganiczny, TC – węgiel całkowity, WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, DOC – węgiel organiczny rozpuszczony, DN – azot rozpuszczony, N_{org} – azot organiczny, N_{hyr} – azot hydrolizowalny.

Rozdział 3. Podpoziom Ofh jako potencjalny wskaźnik jakości gleb klimatu umiarkowanego względem wybranych zanieczyszczeń

Specyficzny wygląd podpoziomu Ofh, przypominający splątane włókna tytoniu, a także jego właściwości wynikające z podwyższonej w stosunku do innych (pod)poziomów zawartości węgla oraz wysokiej aktywności mikrobiologicznej wpływają na jego właściwości akumulacyjne, zwłaszcza względem związków organicznych, w tym wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) i nieorganicznych związków, pierwiastków śladowych, jak Cd, Hg, Cu, Zn. Jak już wspomniano w rozdziale 2, podpoziom ten tworzy rodzaj naturalnej bariery geochemicznej, która ma zdolność wychwytywania zanieczyszczeń, w tym lotnych i półlotnych związków organicznych i metaloorganicznych, a także pierwiastków śladowych. Dzięki dużej pojemności sorpcyjnej (Ofh: 24,0-104 cmol+/kg, A/AE: 1,6-17,0 cmol+/kg) (Januszek i in. 2015; Michopoulos i in. 2021; Verstraeten i in. 2012) podpoziom ten stanowi swego rodzaju filtr (z ang. *forest filter effect*), zapobiegający migracji zanieczyszczeń w głąb profilu glebowego (Kwiatkowska-Malina 2018; Łyszczarz i in. 2022; Migaszewski, Gałuszka 2008; Migaszewski i in. 2002). Te cechy mogą czynić go potencjalnym wskaźnikiem jakości gleb klimatu umiarkowanego.

W przypadku badań jakości gleby, analiza składu próbek pobranych z odpowiednich poziomów (jeśli występują w profilu glebowym) jest kluczowa w dalszej ocenie stopnia zanieczyszczenia gleby. Takie podejście ogranicza ryzyko błędnej interpretacji wyników analiz próbek pobranych z konkretnej głębokości, bez uwzględnienia stratyfikacji pionowej. Jest to szczególnie istotne w przypadku, gdy poziomy glebowe, zwłaszcza położone poniżej, nie wykazują wzbogacenia w pierwiastki i związki organiczne ze względu na brak naturalnych sorbentów i związków chelatujących (Gałuszka 2005; Migaszewski, Gałuszka 2008; Migaszewski i in. 2001, 2002). Systematyczne badania powierzchniowych poziomów glebowych, w tym podpoziomu Ofh, mogą stanowić cenne narzędzie w ocenie jakości gleb w strefie klimatu umiarkowanego i uzasadniają jego wykorzystanie jako potencjalnego geoindykatora do oceny wpływu antropopresji oraz śledzenia zmian zachodzących w środowisku. Propozycję wykorzystania Ofh jako geoindykatora po raz pierwszy przedstawili Migaszewski i Gałuszka (2008).

3.1. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są grupą związków organicznych o budowie pierścieniowej. Należą one do grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (z ang. *persistent organic pollutants* – POPs), które nie tylko bardzo wolno ulegają rozkładowi, ale również mają zdolność do kumulowania się w organizmach żywych (Ejike i in. 2022).

WWA są związkami półlotnymi i podatnymi na rozkład pod wpływem światła. Przy czym, zarówno ich lotność, jak i podatność na fotodegradację maleją wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej. Charakteryzują się wysokimi temperaturami topnienia i wrzenia, niską rozpuszczalnością w wodzie oraz wyraźnie lipofilowym (hydrofobowym) charakterem. Jednak właściwości te zmieniają się wraz ze wzrostem liczby pierścieni oraz masy cząsteczkowej (Han i in. 2020; Mogashane i in. 2024; Singh, Singh 2025).

WWA zbudowane są z dwóch lub więcej pierścieni benzenowych ułożonych względem siebie w różnych konfiguracjach strukturalnych. Ze względu na liczbę pierścieni aromatycznych można je podzielić na lekkie WWA (z ang. *Low Molecular Weight* – LMW), czyli związki o małej masie cząsteczkowej, zawierające 2 lub 3 pierścienie aromatyczne oraz ciężkie WWA (z ang. *High Molecular Weight* – HMW), związki o dużej masie cząsteczkowej, zawierające 4 i więcej pierścieni w cząsteczce (Ciarkowska i in. 2022; Emoyan i in. 2020; Famiyeh i in. 2021; Kariyawasam i in. 2023; Li i in. 2022a; Patel i in. 2020; Premnath i in. 2021; Singh, Singh 2025; Sushkova i in. 2020). W literaturze brak jest zgodności co do kryteriów tego podziału. W niektórych pracach związki 4-pierścieniowe włącza się jeszcze do grupy lekkich WWA razem z 2- i 3-pierścieniowymi (Chen i in. 2017; Łyszczarz i in. 2024a), w innych natomiast stanowią osobną grupę tzw. średnich WWA, podczas gdy do ciężkich WWA zalicza się wyłącznie związki 5- i 6-pierścieniowe (Dołęgowska, Migaszewski 2011). Dodatkowo WWA klasyfikuje się również jako alternatywne i niealternatywne. Związki alternatywne zbudowane są tylko sześciowęglowych pierścieni benzenowych, natomiast w strukturze WWA niealternatywnych występuje co najmniej jeden pierścień zawierający mniej niż sześć atomów węgla (np. fluoren) (Sleight i in. 2021).

Ważnymi parametrami opisującymi właściwości fizykochemiczne tych związków są: współczynnik podziału oktanol-woda (K_{ow}) oraz współczynnik sorpcji materii organicznej (K_{om}), które wykorzystuje się w toksykologii środowiska. Można ich również użyć do określenia sposobu, w jaki WWA oddziałują ze składnikami gleby. Współczynnik K_{ow} jest miarą lipofilowości i rośnie wraz ze wzrostem liczby pierścieni aromatycznych w cząsteczce

WWA. Związki o wysokich wartościach K_{ow} (ciężkie WWA) są bardziej podatne na sorpcję przez cząstki materii organicznej, co ogranicza ich mobilność i utrudnia procesy biodegradacji, przez co są bardziej trwałe w środowisku (Jin i in. 2020; Kumar i in. 2021; Premnath i in. 2021; Singh, Singh 2025). 2- i 3-pierścieniowe WWA (niższe wartości K_{ow}) są bardziej lotne niż WWA o większej masie cząsteczkowej (4-pierścieniowe i więcej) (Hong i in. 2020; Marquès i in. 2018). Są bardziej mobilne, łatwiej rozpuszczalne w wodzie (hydrofilowe) i bardziej podatne na biodegradację (Jin i in. 2020; Premnath i in. 2021; Singh, Singh 2025).

WWA powstają głównie w wyniku niepełnego spalania materii organicznej i paliw kopalnych, a do środowiska dostają się zarówno ze źródeł naturalnych i antropogenicznych. Do źródeł naturalnych zalicza się pożary lasów, erupcje wulkanów i procesy glebotwórcze (Bu i in. 2009; Wang i in. 2013; Wilcke 2000). Jednak w klimacie umiarkowanym dominującymi źródłami WWA są źródła antropogeniczne: emisje przemysłowe (np. spaliny z rafinerii i rafinacja ropy naftowej, elektrownie, przemysł asfaltowy, zgazowanie węgla, spalanie odpadów, produkcja koksu, procesy przemysłowe są m.in. produktami ubocznymi podczas produkcji aluminium, żelaza, cementu, opon i gumy, pestycydów), spalanie paliw kopalnych i biomasy, transport (spaliny samochodowe), czy palenie papierosów (Bu i in. 2009; Davletgildeeva, Kuznetsov 2024; Dołęgowska, Migaszewski 2011; Maliszewska-Kordybach i in. 2009; Premnath i in. 2021; Ukalska-Jaruga i in. 2019; Wang i in. 2013; Wilcke 2000). Do gleby dostają się na drodze depozycji atmosferycznej suchej i mokrej. Mogą być również transportowane na duże odległości, z prądami powietrza, przy czym zasięg transportu zależy głównie od ich masy cząsteczkowej (Ping i in. 2007; Trapido 1999). Lekkie WWA mogą migrować na duże odległości, a ciężkie WWA zwykle osadzają się w miejscu ich powstania (Chen i in. 2017; Wang i in. 2013). Po dostaniu się do gleby ulegają one różnym procesom, w tym sorpcji, migracji czy degradacji. Ich stężenie w glebie zależy od odległości od źródeł emisji, lokalnych warunków klimatycznych oraz właściwości samej gleby (Augusto i in. 2010; Bu i in. 2009; Chen i in. 2017; Dołęgowska, Migaszewski 2011; Migaszewski i in. 2002; Ukalska-Jaruga i in. 2019; Wang i in. 2019).

WWA, które mają małą masę cząsteczkową w glebie są wiązane głównie przez huminy, a związki 5- i 6-pierścieniowe wykazują wysokie powinowactwo do sadzy (Ukalska-Jaruga i in. 2019; Ukalska-Jaruga, Smreczak 2020; Wilcke 2000; Zhang, Fan 2016). Lżejsze WWA nie są trwale wiązane z materią organiczną ze względu na ich większą rozpuszczalność w wodzie, dlatego też chętniej migrują w głąb profilu glebowego, nawet do warstw wodonośnych. Są one również bardziej podatne na fotodegradację, która zachodzi w powierzchniowych warstwach gleby. Cięższe WWA są mniej rozpuszczalne w wodzie, więc są odporne na degradację i wiążąc

się z materią organiczną w sposób trwały akumulują się w górnych poziomach glebowych (Gholami i in. 2024; Jin i in. 2020; Johnsen i in. 2005; Lau i in. 2010; Nam i in. 2009; Premnath i in. 2021; Singh, Singh 2025; Ukalska-Jaruga i in. 2019; Ukalska-Jaruga, Smreczak 2020; Wilcke 2000; Zhang, Fan 2016).

Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (US EPA, *United States Environmental Protection Agency*) zaliczyła szesnaście WWA do zanieczyszczeń o charakterze priorytetowym ze względu na ich wysokie stężenia w środowisku, odporność na degradację i potencjalną toksyczność względem organizmów żywych. Do grupy tej należą: acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo[a]antracen, chryzen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, benzo[a]piren, perylen, dibenzo[a,h]antracen, benzo[g,h,i]perylen i indeno[1,2,3-c,d]piren. Osiem spośród wymienionych związków (fluoranten, benzo[a]antracen, benzo[a]piren, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, chryzen, benzo[g,h,i]perylen i indeno[1,2,3-c,d]piren) zostało sklasyfikowanych jako potencjalnie rakotwórcze i mutagenne (Augusto i in. 2010; Cecinato i in. 2014), przy czym potencjał rakotwórczy rośnie wraz ze wzrostem liczby pierścieni aromatycznych w cząsteczce. WWA mogą wiązać się z DNA organizmów żywych, co prowadzi do mutacji w komórkach skóry, płuc czy wątroby (Moorthy i in. 2015). Z tego względu istotne jest prowadzenie regularnego monitoringu WWA w środowisku, w celu oszacowania ich wpływu na zdrowie człowieka oraz funkcjonowanie ekosystemów. Monitoring ten może być prowadzony m.in. z wykorzystaniem powierzchniowych warstw gleby, w tym poszczególnych (pod)poziomów glebowych, jak podpoziom Ofh, który dzięki swoim właściwościom stanowi potencjalny geoindykator względem tej grupy związków.

Już w latach 80-tych XX wieku Matzner (Matzner 1984) zauważył, że powierzchniowe warstwy gleby, bogate w materię organiczną, charakteryzują się podwyższonymi zawartościami WWA w porównaniu do poziomów podścielających. Wyniki tych prac zwróciły uwagę na rolę gleb jako ważnego rezerwuaru tych związków i doprowadziły do zintensyfikowania badań nad mechanizmami odpowiedzialnymi za ich akumulację i retencję (Berteigne i in. 1988; Bu i in. 2009 i cytowana tam literatura; Butler i in. 1984; Jones i in. 1989; Sims, Overcash 1983; Vogt i in. 1987).

W Polsce badania powierzchniowych warstw gleb (*topsoils*) pod kątem sorpcji WWA były prowadzone od końca lat 90-tych m.in. przez Migaszewskiego i współautorów (Migaszewski 1998, 1999; Migaszewski i in. 1996). Autorzy pobrali próbki gleb z wybranych poziomów glebowych na obszarze Świętokrzyskiego Parku Narodowego oraz z południowej, centralnej i północno-wschodniej części Gór Świętokrzyskich. Ich celem było określenie

stopnia zanieczyszczenia związkami organicznymi w glebach, a także w porostach i igłach sosny z tego terenu. Za powierzchniową warstwę autorzy uznawali, w zależności od występowania, poziom organiczny (O) lub próchniczny (A, dawniej A_1). Uzyskane wyniki wykazały, że niezależnie od miejsca pobrania próbek, najwyższe stężenia WWA występowały w powierzchniowej warstwie gleby w porównaniu z niżej położonymi poziomami (B, E, AB, AC) oraz skałą macierzystą (C). To właśnie ta warstwa jest bogata w substancje chętnie wiążące WWA, w tym w materię organiczną, minerały ilaste, oksywodorotlenki Mn i Fe (Migaszewski 1998, 1999; Migaszewski i in. 1996; Sipos i in. 2008). Za główny czynnik odpowiedzialny za sorpcję WWA w powierzchniowych warstwach gleby autorzy uznali materię organiczną, co potwierdził również oberwany przez nich znaczy spadek zawartości tych związków wraz z głębokością profilu glebowego. Ograniczona migracja tych związków w głąb sugeruje, że warstwa powierzchniowa gleby pełni rolę swego rodzaju bariery dla zanieczyszczeń pochodzenia atmosferycznego.

Porównując udział poszczególnych grup WWA w powierzchniowych warstwach gleby, w zależności od ilości pierścieni aromatycznych, autorzy zauważyli, że największy udział miały 5- i 6-pierścieniowe WWA, które stanowiły ok. 40% (związki 5-pierścieniowe) i 30% (6-pierścieniowe) całkowitej zawartości tych związków (Migaszewski 1998, 1999; Migaszewski i in. 1996). Na zawartość WWA istotny wpływ miało również położenie punktów badawczych względem potencjalnych źródeł emisji, co związane jest z transportem atmosferycznym tych związków. Na podstawie profili stężeń wskazano, iż w Górach Świętokrzyskich dominującym źródłem WWA są procesy spalania węgla (ogrzewanie gospodarstw domowych i działalność przemysłowa), a w mniejszym stopniu także naturalne pożary (Migaszewski 1999).

W kolejnych badaniach z tego obszaru autorzy pobrali próbki, nie tylko z wytypowanych poziomów, ale również podpoziomów glebowych, w tym również tych wchodzących w skład poziomu organicznego, mianowicie Ol i Ofh (Migaszewski i in. 2002). Podpoziomy te charakteryzują się różną zawartością, wiekiem oraz strukturą materii organicznej. Badania przeprowadzone pod kątem zawartości 17 WWA wykazały, że najwyższe stężenia większości oznaczanych związków występowały w podpoziomie Ofh (tabela 3). Wyjątkiem był fenantren i fluoranten, które dominowały w podpoziomie Ol. Zauważono ponadto, że udział procentowy WWA o różnej liczbie pierścieni aromatycznych jest inny w podpoziomie Ofh w porównaniu z pozostałymi (pod)poziomami genetycznymi. W podpoziomie tym dominowały związki 4- i 5-pierścieniowe (76%), a związki 3- i 6-pierścieniowe stanowiły zaledwie 24%. Wyższe zawartości WWA w podpoziomie Ofh w porównaniu z podpoziomem Ol autorzy wyjaśnili występowaniem w podpoziomie Ofh

bardziej rozłożonej materii organicznej, której obecność sprzyja zatrzymywaniu WWA, zwłaszcza o większych masach cząsteczkowych, a także rozkładem lekkich WWA pod wpływem światła i mikroorganizmów w podpoziomie Ol.

Badania powierzchniowych warstw gleby, a dokładniej poszczególnych poziomów glebowych jako wskaźników umożliwiających ocenę stopnia zanieczyszczenia WWA prowadzili w Polsce także Chaber i Gworek (2020). Autorzy pobrali próbki w ekosystemach leśnych położonych wzdłuż tzw. „transektu zanieczyszczeń" w trzech regionach kraju. Obszar północno-wschodni uznano za najmniej zanieczyszczony; w części centralnej stanowiska leśne znajdowały się w pobliżu aglomeracji miejskich i zakładów przemysłowych, natomiast region południowy reprezentował najsilniej uprzemysłowiony obszar Polski (kopalnie, huty i zakłady chemiczne). Wybrane obszary różniły się również rodzajem lasu: w centralnej i południowej Polski występowały lasy liściaste (dąb, brzoza) i iglaste (sosna, świerk, modrzew), podczas gdy na północnym wschodzie lasy liściaste, z przewagą dębu i brzozy. Zawartości WWA przedstawiono dla poziomów O i A, bez wydzielania podpoziomów glebowych (wspomniano jedynie, że poziom organiczny obejmował Ol i Ofh) (tabela 3). Autorzy wykazali, że położenie obszaru badawczego miało największy wpływ na zawartość WWA. Najniższe stężenia zanotowano w próbkach z północno-wschodniej Polsce, a najwyższe z części południowej. Niezależnie od miejsca w poziomach O i A dominowały WWA 4- i 5-pierścieniowe, a suma 13 analizowanych związków była od 2 do 8 razy wyższa w poziomie O niż w poziomie A. Choć scharakteryzowano typy lasów w poszczególnych regionach, nie wskazano, aby sam rodzaj drzewostanu wyjaśniał obserwowane różnice w zawartości WWA. Kluczowe znaczenie przypisano miejscu pochodzenia próbek i właściwościom fizykochemicznym gleby (Chaber, Gworek 2020).

Wpływ rodzaju lasu na zawartość i akumulację WWA w glebach leśnych badali Łyszczarz i współautorzy (2022), wskazując, że gatunki drzew mogą modyfikować zarówno ilość, jak i jakość materii organicznej. Badania prowadzono w południowo-wschodniej Polsce na glebach o zbliżonych właściwościach, rozwiniętych na piaskach polodowcowych. Wyznaczono trzy powierzchnie z ok. 80-letnimi drzewostanami: (i) sosnowym, (ii) dębowym oraz (iii) mieszanym (sosnowo-dębowym). Najwyższe zawartości WWA stwierdzono w podpoziomie Ofh na wszystkich stanowiskach, niezależnie od składu gatunkowego, natomiast malały one wraz z głębokością profilu glebowego, co związane jest z mniejszą ilością substancji próchnicznych w głębszych poziomach glebowych (tabela 3). W lesie sosnowym i sosnowo-dębowym dominowały 3- i 4-pierścieniowe WWA, natomiast w lesie dębowym 3-, 4- i 5-pierścieniowe. Maksymalne wartości dla sumy 15 oznaczanych WWA otrzymano

w próbkach z lasu sosnowego, a wynika to z faktu, że sosna asymiluje zanieczyszczenia cały rok, a wosk i lipidy na powierzchni igieł skutecznie absorbują lipofilne WWA z atmosfery. Dodatkowo drzewa iglaste zakwaszają glebę, co spowalnia procesy rozkładu materii organicznej i może sprzyjać gromadzeniu się zanieczyszczeń. Występowanie gatunków liściastych wpływa na cykle biogeochemiczne, dostarczając składników odżywczych, co podnosi pH i stymuluje aktywność mikrobiologiczną odpowiedzialną za biodegradację WWA. Na tej podstawie autorzy zasugerowali, że unikanie monokultur iglastych i wprowadzenie gatunków liściastych może być skuteczną metodą naturalnej bioremediacji gleb na terenach narażonych na emisje WWA z przemysłu (Łyszczarz i in. 2022).

Tabela 3. Średnie zawartości WWA w poziomach i podpoziomach glebowych, z uwzględnieniem podpoziomu Ofh.

(Pod)poziom	3-pierśc. [µg/kg]	4-pierśc. [µg/kg]	5-pierśc. [µg/kg]	6-pierśc. [µg/kg]	ΣWWA [µg/kg]	Liczba badanych WWA	Źródło
$Ol_{(P)}$	124	187	16	<5	327	17	Migaszewski i in. 2002; Migaszewski, Gałuszka 2008
$Ofh_{(P)}$	**126**	**625**	**480**	**219**	**1450**		
$Ah_{(P)}$	66	400	430	155	1051		
$B_{(P)}$	9	22	11	<5	42		
$Ol_{(W)}$	**188**	297	109	54	648		
$Ofh_{(W)}$	139	**715**	**711**	**322**	**1887**		
$AE_{(W)}$	20	23	17	<5	60		
$B_{(W)}$	15	10	0	<5	25		
$O_{(NE)}$	**123**	**272**	**157**	**129**	**681**	13	Chaber, Gworek 2020
$A_{(NE)}$	23,1	36,8	17,1	8,56	85,6		
$O_{(C)}$	**291,9**	**817**	**487**	**350**	**1946**		
$A_{(C)}$	23,5	127	101	83,8	335		
$O_{(S)}$	**202**	**909**	**859**	**556**	**2526**		
$A_{(S)}$	63,0	336	378	273	1050		
$Ofh_{(SO)}$	**1100**	**1800**	**800**	**190**	**3805**	15	Łyszczarz i in. 2022
$AE_{(SO)}$	80	380	190	100	651		
$B_{(SO)}$	20	23	18	18	90,7		
$Ofh_{(SO-D)}$	**800**	**1600**	**650**	100	**3087**		
$AE_{(SO-D)}$	220	320	250	**200**	714		
$B_{(SO-D)}$	18	22	20	18	91,7		
$Ofh_{(D)}$	**700**	**1400**	**750**	100	**2936**		
$AE_{(D)}$	550	1300	200	**180**	2345		
$B_{(D)}$	20	24	20	15	109		

Wyjaśnienie oznaczeń: Ol – podpoziom ściółki, Ofh – podpoziom detrytyczno-epihumusowy, Ah – poziom próchniczno-mineralny, AE – poziom humusowo-eluwialny, B – poziom iluwialny; O – poziom organiczny, A – poziom próchniczny, (P), (W) – próbki pobrane z dwóch różnych lokalizacji, NE – próbki z północno-wschodniej Polski, C – próbki z centralnej Polski, S – próbki z południowej Polski, (SO) – las sosnowy, (SO-D) – las sosnowo-dębowy, (D) – las dębowy.

Jak wspomniano w pracach Migaszewskiego (1998, 1999) oraz Migaszewskiego i współautorów (1996, 2002) powierzchniowe poziomy glebowe tworzą swego rodzaju barierę dla WWA ograniczając ich migrację w głąb profilu glebowego. Migracja ta zależy przede wszystkim od ilości pierścieni aromatycznych w cząsteczce. Ciężkie WWA, ze względu na znaczne rozmiary, a także wysokie powinowactwo do materii organicznej, są skutecznie zatrzymywane w powierzchniowej warstwie gleby, z kolei lekkie WWA mogą być częściowo wymywane w głąb, przy czym ich obecność w niższych warstwach gleby może wynikać również z naturalnych procesów glebotwórczych (Bu i in. 2009; Lu i in. 2012; Migaszewski, Gałuszka 2008; Migaszewski i in., 2002; Pichler i in. 1996). Ogólnie rozmieszczenie WWA w profilu glebowym jest takie, iż najwyższe zawartości (w tym głównie dla ciężkich WWA) notuje się w poziomie organicznym, w tym w podpoziomie Ofh, a także w poziomie próchnicznym, jeśli jest on wzbogacony w materię organiczną (poziom Ah). Poniżej obserwuje się wyraźny, szybki spadek zawartości wraz z głębokością (tabela 3). Na rozmieszczenie i skład WWA w glebie wpływają także warunki klimatyczne. Przykładowo, w lasach tropikalnych w warstwie powierzchniowej zazwyczaj występuje więcej związków lekkich, jak np. perylen, naftalen i fenantren, mogą mieć one w znacznej mierze pochodzenie biogeniczne (Bandowe i in. 2019; Dołęgowska, Migaszewski 2011; Tobiszewski, Namieśnik 2012; Villanneau i in. 2013; Wilcke 2000, Wilcke i in. 2014).

Przedstawione wyniki badań próbek gleb pobranych z powierzchniowych poziomów i podpoziomów glebowych, w tym podpoziomu Ofh, potwierdzają, iż jest on wzbogacony w WWA w porównaniu z niżej położonymi poziomami glebowymi. Może to wynikać przede wszystkim z większej zawartości materii organicznej, a także z jej właściwości (m.in. stopnia rozkładu, struktury). Ze względu na zwiększoną akumulację, zwłaszcza ciężkich WWA, podpoziom Ofh może być rozważany jako potencjalny geoindykator względem tej grupy związków. Hipoteza ta wymaga jednak przeprowadzenia badań obejmujących większą liczbę próbek oraz szerszy zakres analiz, pozwalających wskazać kluczowe czynniki, które mogą mieć największy wpływ na akumulację WWA w tym podpoziomie.

3.2. Pierwiastki śladowe

W powierzchniowych warstwach gleby akumulują się nie tylko związki organiczne, ale też nieorganiczne, zarówno makro- (N, P, Ca, Mg, Na) i mikroelementy (Fe, Mn, Cu, Zn), niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju organizmów, ale również pierwiastki potencjalnie toksyczne takie jak Pb, Hg i Cd (Anwar i in. 2025). Ze względu na możliwość

akumulacji niektórych pierwiastków w tkankach roślin i zwierząt, konieczne jest monitorowanie ich zawartości w środowisku, ponieważ ich bioakumulacja i biomagnifikacja może mieć negatywny wpływ na zdrowie organizmów występujących w wyższych poziomach troficznych (Cao i in. 2023).

Obecność materii organicznej, frakcji mineralnej i struktura podpoziomu Ofh przypominająca splątane włókna tytoniu sprawiają, że pierwiastki śladowe będą się chętnie w tym podpoziomie „zatrzymywać" (Bu i in. 2009; Kwiatkowska-Malina 2018; Migaszewski, Gałuszka 2008). Jak wspomniano w rozdziale 2, glebowa materia organiczna dostarcza wiele miejsc wiązania metali. Z reguły wzrost zawartości materii organicznej w danym (pod)poziomie glebowym niesie za sobą zwiększoną sorpcję metali, co ma związek głównie ze zwiększeniem się liczby grup funkcyjnych. Zależność ta nie zawsze ma charakter wprost proporcjonalny co wynika z faktu, że nie wszystkie z grup muszą być aktywne (Fan i in. 2015). Dodatkowo należy wziąć pod uwagę zjawisko konkurencji o centra adsorpcyjne, np. pomiędzy Cd i Pb (Li i in. 2024a). Frakcje koloidalne, do których należą tlenki i wodorotlenki glinu i żelaza, mają ładunek netto dodatni i sorbują głównie aniony. Natomiast tlenki i wodorotlenki manganu w układach koloidalnych mają ładunek netto ujemny i zdolność wiązania kationów pierwiastków m.in. Li, K, Co, Cu, Ba. Stąd też frakcje koloidalne, charakteryzują się mniejszą zdolnością wiązania metali śladowych niż minerały ilaste. Obecność tych dwóch frakcji prowadzi do konkurencji w procesach sorpcji i desorpcji, jak ma to miejsce w przypadku Cd, Cu, Pb i Zn, jednak jest to zależne od początkowego stężenia metalu (Tedoldi i in. 2017; Ugwu, Igbokwe 2019). Należy jednak podkreślić, że sorpcja na frakcji mineralnej staje się istotna dopiero po wysyceniu pojemności wymiany kationów przez materię organiczną (Błońska i in. 2016b; Gworek i in. 2020).

Mobilność i biodostępność pierwiastków śladowych zależą od pierwiastka, jego formy chemicznej i rodzaju wiązania ze składnikami gleby (D'Souza i in. 2023). Wiązanie pierwiastków śladowych z materią organiczną i minerałami ilastymi zachodzi na drodze chelatowania, adsorpcji, wymiany jonowej, oddziaływań elektrostatycznych i jon-dipol oraz kompleksowania na powierzchni. Takie połączenia są na ogół trwałe i w znacznym stopniu ograniczają mobilność oraz biodostępność tych pierwiastków w środowisku glebowym (Błońska i in. 2016a; Fan i in. 2015; Gu i in. 2019; Gworek i in. 2020). Glebowa materia organiczna jest również bogata w koloidy mieszane, np. próchniczo-żelazowe, które to charakteryzują się wysoką zdolnością sorpcji i wymiany kationów. Interakcje pomiędzy fazą organiczną a mineralną prowadzą do wzajemnego wzmocnienia właściwości sorpcyjnych, co

skutkuje efektywniejszym zatrzymywaniem pierwiastków, z kolei grupy donorowe są miejscem wymiany jonowej i centrami reakcji chelatowania (Kubica i in. 2005, 2007).

Jak wspomniano w rozdziałach 2 (tabela 2) i 3, powierzchniowe warstwy gleby (tzw. topsoil) były przedmiotem wielu badań i zostały dobrze opisane w literaturze. Natomiast badania poszczególnych poziomów glebowych, w tym podpoziomu Ofh, pod kątem właściwości akumulacyjnych prowadziła m.in. grupa badawcza kierowana przez prof. Migaszewskiego (tabela 2). Pierwsze zakrojone na szeroką skalę prace tego typu obejmowały oznaczenie podstawowych parametrów fizykochemicznych oraz szeregu pierwiastków głównych i śladowych w próbkach gleb pobranych ze Świętokrzyskiego Parku Narodowego (Migaszewski 1998; Migaszewski, Pasławski 1996). Mimo że autorzy nie pobrali próbek z podpoziomu Ofh, a jedynie z poziomów A i B, wykazano wzbogacenie warstw powierzchniowych w Cd, Cu, Hg i Zn, a w niektórych przypadkach również w Pb, w porównaniu z niżej położonym poziomem B. Kontynuacja badań w rejonie Gór Świętokrzyskich (Migaszewski i in. 2001, 2002; Gałuszka 2005), tym razem z uwzględnieniem próbek pobranych z poszczególnych poziomów i podpoziomów glebowych, w tym podpoziomu Ofh, potwierdziła podwyższone stężenia Cd, Hg i Zn w tym podpoziomie, natomiast Pb w podpoziomie Ofh lub poziomie A(E) (tabela 4). W badanych próbkach zawartość tych pierwiastków malała wraz z głębokością profilu glebowego.

Wyniki kolejnych badań, obejmujących trzy parki narodowe (Świętokrzyski, Magurski, Wigierski), potwierdziły, że podpoziom Ofh jest wzbogacony w Hg, Cd oraz Zn, w porównaniu z poziomami nad- i podległymi. Dla Pb porównywalne lub nieco wyższe wyniki uzyskano w poziomie A. Wyższe stężenia analizowanych pierwiastków w podpoziomie Ofh autorzy zanotowali w Świętokrzyskim i Magurskim Parku Narodowym, co mogło wynikać z wpływu emisji z obszaru morawsko-śląsko-krakowskiego (Migaszewski i in. 2004, 2005).

Podobne zależności, jak poprzedni autorzy (w odniesieniu do Cu i Zn) otrzymała Parzych (2014), analizując próbki gleb z (pod)poziomów Ol, Ofh i A pobranych ze Słowińskiego Parku Narodowego. Średnia zawartość Zn w podpoziomie Ofh była nieco niższa niż w podpoziomie Ol, ale wyższa niż w poziomie A. Jednak zawartość Cu była wyższa w podpoziomie Ofh niż w Ol i A (tabela 5). Stężenia Cu w badanych poziomach glebowych nie wykazywały dużej zmienności, co autorka argumentowała niewielką mobilnością tego pierwiastka w glebie, wynikającą głównie z jego wiązania z materia organiczną (Parzych 2014).

Tabela 4. Średnie wartości wybranych pierwiastków śladowych w poszczególnych (pod)poziomach glebowych na podstawie badań przeprowadzonych Migaszewskiego i współautorów z regionu świętokrzyskiego i wybranych parków narodowych (Gałuszka 2005; Migaszewski i in. 2001, 2002, 2004, 2005).

	(Pod)poziom	Cd [mg/kg]	Hg[mg/kg]	Pb[mg/kg]	Zn [mg/kg]	Źródło
	Ol $^{n=1}$	**2,8**	0,131	28	**296**	Migaszewski i in. 2001
	Ofh $^{n=1}$	1,7	**0,252**	95	153	
	Ah $^{n=1}$	0,5	0,201	**147**	66	
	Ol $^{n=2}$	1,1	0,123	62	122	Migaszewski i in. 2002; Gałuszka 2005
1	**Ofh** $^{n=2}$	**1,9**	**0,193**	77	**164**	
	A(E) $^{n=2}$	0,8	0,170	**105**	69	
	Ol $^{n=2}$	**1**	0,037	10	**97**	
2	**Ofh** $^{n=2}$	0,7	**0,146**	**52**	57	
	AE $^{n=2}$	<0,5	0,01	17	10	
	$Ol_{(Ś)}$ $^{n=16}$	1,0	0,090	13	88	Migaszewski i in. 2004
	$Ofh_{(Ś)}$ $^{n=16}$	**1,3**	**0,220**	85	**94**	
	$A_{(Ś)}$ $^{n=16}$	<0,5	0,180	**89**	58	
	$Ol_{(M)}$ $^{n=15}$	**1,1**	0,120	23	72	
	$Ofh_{(M)}$ $^{n=15}$	**1,1**	**0,230**	**77**	**78**	
	$A_{(M)}$ $^{n=15}$	<0,5	0,160	76	67	
	$Ol_{(W)}$ $^{n=15}$	**0,4**	0,080	9	**49**	
	$Ofh_{(W)}$ $^{n=9}$	<0,5	**0,130**	**25**	37	
	$A_{(W)}$ $^{n=15}$	<0,5	0,049	19	21	
	Ol $^{n=1}$	b.d.	0,053	<5	**47**	Migaszewski i in. 2005
W1	**Ofh** $^{n=1}$	b.d.	**0,130**	**28**	36	
	AE $^{n=1}$	b.d.	0,064	27	22	
	Ol $^{n=1}$	b.d.	0,063	7	**74**	
W2	**Ofh** $^{n=1}$	b.d.	**0,102**	**22**	46	
	AE $^{n=1}$	b.d.	0,048	**22**	16	

Wyjaśnienie oznaczeń: n – liczba próbek badanych (pod)poziomów glebowych, Ol – podpoziom ściółki, Ofh – podpoziom detrytyczno-epihumusowy, Ah – poziom próchniczno-mineralny, AE – poziom humusowo-eluwialny, (1, 2) – próbki pobrane z dwóch obszarów wytypowanych w rejonie Gór Świętokrzyskich; (Ś), (M), (W) – Świętokrzyski, Magurski, Wigierski Park Narodowy, (W1), (W2) – próbki pobrane z dwóch obszarów wytypowanych w Wigierskim Parku Narodowym na glebach bielicowych, b.d. – brak danych.

Zbliżone wyniki dla próbek z podpoziomu Ofh, pobranych z różnych części kraju, nie tylko z obszarów parków narodowych, otrzymali również inni badacze (Syrek i in. 2006; Małek i in. 2014; Lasota i in. 2020). Syrek i współautorzy (2006) analizowali próbki gleb pobrane z odpowiednich (pod)poziomów glebowych z obszarów położonych niedaleko huty cynku i ołowiu. Niezależnie od lokalizacji stanowisk i odległości od źródła emisji, najwyższe zawartości Zn, Pb, Cd i Cu autorzy odnotowali w podpoziomie Ofh, przy czym stopień zanieczyszczenia malał wraz ze wzrostem odległości od huty (tabela 5). W badaniach Małka i współautorów (2014), a także Lasoty i współautorów (2020) zawartość Cd, Cr, Ni i Pb w podpoziomie Ofh była wyższa niż w poziomach A, AE i B (tabela 5). Jedynie w przypadku

Pb, najwyższe stężenia otrzymano w poziomie Ah. Może to wynikać z faktu, że ołów wykazuje silne powinowactwo do substancji humusowych, które wzrasta wraz ze stopniem humifikacji i stabilizacji materii organicznej, (tabela 5) (Lasota i in. 2020).

Tabela 5. Średnie zawartości wybranych pierwiastków śladowych w poszczególnych (pod)poziomach glebowych w literaturze.

(Pod)poziom		Cd [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Źródło
Błota	Ofh	**1,50**	b.d.	**11,4**	b.d.	**71,3**	**32,3**	Syrek i in. 2006
(148 km)	AE	0,94	b.d.	1,49	b.d.	24,7	6,07	
Motyczno	Ofh	**1,53**	b.d.	**9,1**	b.d.	**92,5**	**54,9**	
(68 km)	AE	0,74	b.d.	1,58	b.d.	32,4	10,8	
Dyrdy	Ofh	**2,89**	b.d.	**15,0**	b.d.	**366**	**140**	
(11 km)	AE	1,06	b.d.	1,68	b.d.	45,0	17,3	
Zielona	Ofh	**8,29**	b.d.	**29,6**	b.d.	**959**	**385**	
(8 km)	AE	1,19	b.d.	1,56	b.d.	38,1	25,9	
Zwierzyniec	Ofh	**10,3**	b.d.	**27,4**	b.d.	**1061**	**474**	
(3,5 km)	AE	2,16	b.d.	1,95	b.d.	39,6	58,0	
Żyglinek	Ofh	**31,4**	b.d.	**45,7**	b.d.	**2046**	**2274**	
(1 km)	AE	2,08	b.d.	2,57	b.d.	69,6	146	
Słowiński Park Narodowy	**Ol**	b.d.	b.d.	0,80	b.d.	b.d.	68,9	Parzych 2014
	Ofh	b.d.	b.d.	0,90	b.d.	b.d.	47,0	
	A	b.d.	b.d.	0,09	b.d.	b.d.	2,89	
Wisła	**Ofh**	b.d.	3,00	b.d.	5,15	b.d.	b.d.	Małek i in. 2014
	AE	b.d.	1,63	b.d.	1,37	b.d.	b.d.	
	B	b.d.	2,56	b.d.	0,68	b.d.	b.d.	
Rybnik	**Ofh**	0,93	22,0	26,9	22,1	71,6	55,8	Lasota i in. 2020
	Ah	0,52	19,9	30,0	10,7	116	42,4	

Wyjaśnienie oznaczeń: Ol – podpoziom ściółki, Ofh – podpoziom detrytyczno-epihumusowy, AE – poziom humusowo-eluwialny, A – poziom próchniczny, B – poziom wzbogacenia, Ah – poziom próchniczno-mineralny, b.d. – brak danych

Ze względu na to, że materia organiczna jest jednym z głównych czynników warunkujących zatrzymywanie metali w warstwie organicznej gleby, istotne znaczenie ma również jej rodzaj. Jest on z kolei uwarunkowany typem lasu (Lasota i in. 2020). Badania gleb pobranych z odpowiednich (pod)poziomów glebowych były prowadzone na terenie Beskidu Zachodniego w lasach mieszanych objętych ochroną rezerwatową i w monokulturach świerkowych pod kątem zawartości Cd, Pb, Cu i Zn. W obu typach siedlisk wyższe stężenia Cu i Pb stwierdzono w podpoziomie Ofh w porównaniu z poziomem A. W próbkach z lasu mieszanego zawartości Cd i Zn były nieznacznie niższe w podpoziomie Ofh niż w poziomie A, natomiast w glebach z monokultur świerkowych obserwowano odwrotną zależność (wyższe zawartości w Ofh niż w A). Na obserwowane różnice mogła mieć wpływ miąższość poziomów glebowych, ponieważ w glebach, na których występowały drzewostany świerkowe poziomy

były cieńsze niż w lesie mieszanym (Maciaszek i in. 2009). Dodatkowo różnice mogą wynikać z odmiennych właściwości materii organicznej. W lasach mieszanych objętych ochroną rezerwatową występowała próchnica o wyższym stopniu rozkładu niż w monokulturach świerkowych, co potwierdzał wyliczony stosunek C/N (las mieszany: 27, monokultura świerkowa: 30,8) (Lasota i in. 2020; Maciaszek i in. 2009). Wpływ rodzaju lasu na zawartość pierwiastków w (pod)poziomach glebowych badała, między innymi, Karotateva (2016). Wyższe zawartości Pb i Zn w podpoziomie Ofh w porównaniu z (pod)poziomami nad- i podległymi, autorka stwierdziła w próbkach z lasu bukowego i sosnowego. Natomiast zawartość Cu w podpoziomie Ofh w lesie sosnowym była trzykrotnie niższa niż w podpoziomie Ol, ale nieznacznie wyższa niż w poziomach mineralnych (Ol – 98 mg/kg, Ofh – 30 mg/kg, poziom mineralny – 26 mg/kg), natomiast w lesie bukowym była wyższa niż w podpoziomie Ol (Ol – 94 mg/kg, Ofh – 102 mg/kg, poziom mineralny – 91 mg/kg) (Karatoteva 2016).

Przedstawione powyżej wyniki świadczą o tym, że podpoziom Ofh wykazuje wzbogacenie w pierwiastki śladowe w porównaniu z (pod)poziomami zarówno nad- jak i podległymi. Przy czym zależy to od wielu czynników m.in. rodzaju pierwiastka, rodzaju lasu (próchnicy), obecności frakcji mineralnej. Wynika to przede wszystkim z silnych oddziaływań między jonami metali a związkami humusowymi, które charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i obecnością licznych grup funkcyjnych, co sprzyja immobilizacji pierwiastków śladowych i ogranicza ich migrację w głąb profilu glebowego. Podpoziom Ofh może być swego rodzaju filtrem, który akumuluje pierwiastki śladowe i odzwierciedla długoterminowe zmiany warunków środowiska, co czyni go użytecznym w interpretacji procesów zachodzących w ekosystemach leśnych. Jego analiza może dostarczać cennych informacji na temat podatności gleb na zmiany środowiskowe, co uzasadnia zastosowanie podpoziomu Ofh jako geoindykatora w badaniach geochemicznych i monitoringu jakości gleb.

Cele i hipotezy pracy

Przeprowadzony przegląd literatury umożliwił sformułowanie głównego celu pracy, którym była ocena przydatności podpoziomu Ofh, ze względu na jego specyficzną budowę, skład i właściwości, jako geoindykatora względem wybranych pierwiastków śladowych (Cd, Hg, Pb) oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA).

Cele szczegółowe pracy obejmowały:

i. ocenę wybranych właściwości fizykochemicznych wpływających na właściwości akumulacyjne podpoziomu Ofh.
ii. ocenę wpływu czynników środowiskowych, takich jak typ drzewostanu oraz położenie stanowisk nad poziomem morza, na budowę i skład podpoziomu Ofh, a przez to na jego właściwości akumulacyjne.

Sformułowano następujące hipotezy badawcze:

i. podpoziom Ofh może pełnić rolę geoindykatora jakości gleb w strefie umiarkowanej;
ii. na efektywność sorpcji wpływają właściwości fizykochemiczne tego podpoziomu, w szczególności pH i zawartość materii organicznej, a także wybrane czynniki środowiskowe.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Rozdział 4. Metodyka

4.1. Lokalizacja i charakterystyka obszaru badań

Obszar badań położony jest w południowo-centralnej Polsce, w Górach Świętokrzyskich. Obejmował on pięć stanowisk leśnych, z których cztery (nr 2-5) położone są w granicach administracyjnych miasta Kielce, będącego stolicą województwa świętokrzyskiego, a jedno (nr 1) w odległości około 40 km na zachód od miasta (ryc. 3). W Kielcach i okolicy panuje klimat umiarkowany kontynentalny przejściowy, przy czym położenie w otoczeniu gór ma wpływ na mikroklimat miasta. Kielce charakteryzują się klimatem z wyraźnymi sezonowymi różnicami temperatury i opadów, co jest typowe dla środkowej Polski. Zimą (grudzień-luty) średnie temperatury w ciągu dnia wynoszą od -2°C do -4°C, a w nocy mogą spadać poniżej -10°C, jednak długotrwałe mrozy są rzadkie. Latem (czerwiec-sierpień) temperatury wahają się od 18°C do 25°C, z rzadkimi upałami przekraczającymi 30°C. Wiosną i jesienią temperatury są umiarkowane z tendencją do dużych różnic dobowych. Średnia roczna suma opadów wiosną i jesienią wynosi ok. 650-700 mm. Najwięcej opadów występuje w okresie letnim, głównie w postaci krótkotrwałych intensywnych deszczy z burzami. Natomiast zimą opady są w formie śniegu, który zazwyczaj nie utrzymuje się długo. W Kielcach dominuje wiatr zachodni, choć w różnych porach roku może się zmieniać na południowy lub północny. W latach pobierania próbek, czyli w 2021 r. i 2022 r. wiatr był zmienny z przewagą zachodniego, a ilość opadów była niższa niż średnia i wyniosła odpowiednio ok. 580 mm w 2021 roku i ok. 506 mm w 2022 roku. Z kolei średnie temperatury były wyższe. Latem w 2021 i 2022 r. temperatura wahała się między 11°C a 27°C, a zimą od -6°C do 6°C. W okresie wiosenno-jesiennym w 2021 r. temperatura była między -2°C a 21°C, a w 2022 r. wahała się od -4°C do 20°C (www.weatheronline.co.uk).

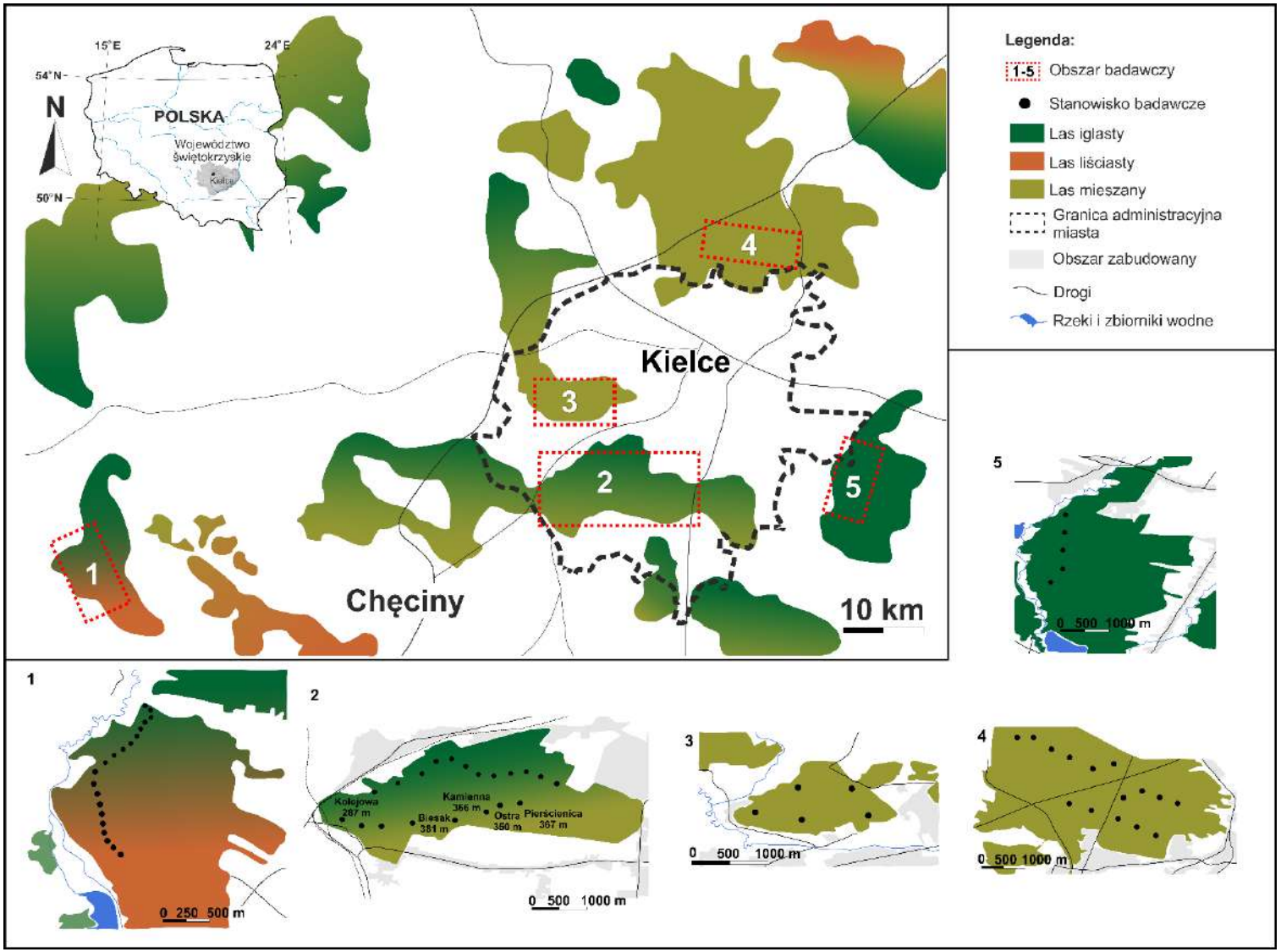
Obszary badawcze (nr 1-5) (ryc. 3, tabela 6, tabela A1 załączona jako aneks do niniejszej pracy) wybrano ze względu na ich zróżnicowanie, jeśli chodzi o typ zbiorowiska: sosnowe – obszary badawcze 1 i 5, liściaste – obszar badawczy 1, mieszane – obszary badawcze 2, 3, 4, a także wysokość nad poziomem morza – obszar badawczy 2.

Obszar nr 1 położony jest około 40 km na zachód od miasta. Obszary badawcze nr 2, 3, 4 i 5 położone są w granicach administracyjnych miasta Kielce. Obszary nr 2 i 3 zlokalizowane są w południowo-zachodniej i zachodniej części miasta, w pobliżu dróg głównych i lokalnych oraz domów jednorodzinnych. Obszary badawcze nr 4 i 5 zlokalizowane są w bezpośrednim

sąsiedztwie miasta (północno-wschodnie i południowo-wschodnie przedmieścia), w pobliżu dróg, jednorodzinnych domów oraz cmentarza miejskiego. Charakterystykę poszczególnych obszarów (położenie, litologia, zbiorowiska roślinne i rodzaj gleb) zamieszczono w tabeli 6.

4.2. Badania terenowe i pobieranie próbek

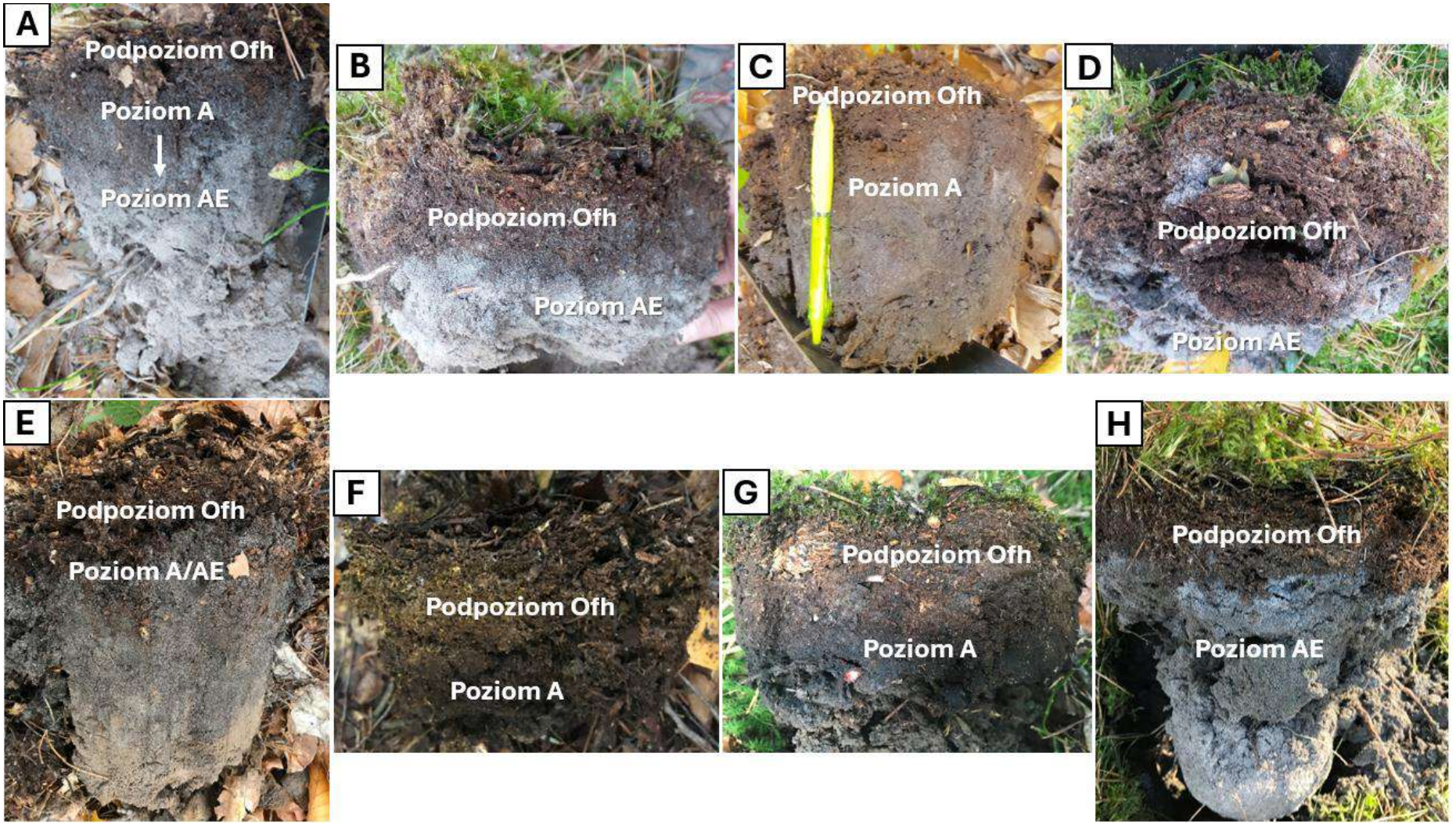
Badania terenowe prowadzono w dwóch seriach: I – październik-listopad 2021 r., II – październik 2022 r. W serii I pobrano Σ=110 próbek gleb z 55 stanowisk badawczych, natomiast w październiku 2022 r. pobrano Σ=20 próbek gleb z 10 stanowisk. Punkty wyznaczono przy użyciu GPS z dokładnością ±3-5 m. Z każdego stanowiska, przy użyciu łopaty ze stali nierdzewnej, pobrano próbki z podpoziomu Ofh i znajdującego się tuż pod nim poziomu A lub AE (ryc. 4). Próbki pobierano zgodnie z wymogami norm PN-EN ISO/IEC 17025:2017 i wytycznymi OSWER Directive 9360.4-10, EPA 540/R-95/141, PB96-993207, 1995, w taki sposób, aby każda próbka była reprezentatywna i homogeniczna. Każda próbka składała się z 5-10 podpróbek, które wymieszano, w celu uzyskania próbki złożonej. Średnia masa każdej próbki wynosiła około 1 kg. Po pobraniu, próbki wstępnie oczyszczono z gałązek, liści, pajęczyny oraz większych ziaren, a następnie umieszczono w czystych woreczkach polietylenowych (do oznaczeń parametrów fizykochemicznych i pierwiastków) oraz w słoiczkach z ciemnego szkła (do oznaczeń WWA) izolując nakrętkę z tworzywa sztucznego przy użyciu folii aluminiowej. Po pobraniu, próbki przewieziono do Laboratorium Analityki Środowiska, znajdującego się w Instytucie Chemii Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach.



Ryc. 3. Lokalizacja obszarów badawczych/mapa przedstawiająca miejsca pobierania próbek.

Tabela 6. Charakterystyka i opis geologiczny obszarów badawczych (Dołęgowska i in. 2021; Dołęgowska, Migaszewski 2013).

	1 – Wierna Rzeka	2 – Pasmo Posłowickie	3 – Pasmo Białogońskie	4 – Piaski	5 – Mójcza
Lokalizacja	Obszar zalesiony położony 37 km na zachód od Kielc, w sąsiedztwie wsi Wesoła i Zajączków	Obszar zalesiony położony na południowo-zachodnich przedmieściach Kielc, w pobliżu zabudowy mieszkaniowej składającej się z domów jednorodzinnych i bloków mieszkalnych oraz głównej drogi nr 762 Kielce-Kraków Znajduje się na synklinie chęcińsko-klimontowskiej	Obszar zalesiony położony w zachodniej części miasta Kielce w pobliżu dróg lokalnych i zabudowy mieszkaniowej jednorodzinnej. Znajduje się w obrębie synkliny kielecko-łagowskiej	Obszar zalesiony położony na północno-wschodnich przedmieściach miasta Kielce w sąsiedztwie Zakładu Karnego, drogi lokalnej Kielce-Zagnańsk i drogi ekspresowej S7	Obszar zalesiony położony w południowo-wschodnim sąsiedztwie miasta Kielce w pobliżu wsi Mójcza i Cedzyna, dróg lokalnych i cmentarza miejskiego
Litologia	Wapienie jury górnej pokryte plejstoceńskimi piaskami fluwioglacjalnymi	Łupki ilaste, piaskowce i mułowce kambru dolnego, ordowiku i syluru. Holoceńskie piaski rzeczne i plejstoceńskie piaski fluwioglacjalne pokrywające podłoże skalne paleozoiku	Wapienie dewonu górnego, miejscami plejstoceńskie piaski fluwioglacjalne	Kwarcyty dewonu dolnego pokryte plejstoceńskimi piaskami i glinami fluwioglacjalnymi	Kwarcyty i piaskowce dewonu dolnego. Łupki ilaste, piaskowce i mułowce kambru dolnego
Charakterystyka zbiorowiska roślinnego	Stanowiska 1-10 – las liściasty (przewaga dębów i buków) z gęstą ściółką liściową i zróżnicowaną szatą roślinną. Stanowiska 11-20 – suchy bór sosnowy z gęstą ściółką obfitującą w mchy	Stanowiska 1-4,12-20 (położone niżej n.p.m.) – las iglasty z przewagą sosny. Gęsta szata roślinna z runem zielonym i mszystym Stanowiska 5-11 (położone wyżej n.p.m.) – las mieszany iglasty i liściasty (buki i jodły), zubożony w mchy	Las mieszany iglasty i liściasty (buki, klony, jodły, sosny) o zróżnicowanej szacie leśnej	Las mieszany iglasty i liściasty (jodły, dęby, buki, klony, sosny) o zróżnicowanej szacie leśnej, zubożony w mchy	Suchy las sosnowy z dobrze rozwiniętym runem zielonym i mszystym (obfitujący w mchy, jagody i wrzosy)
Charakterystyka gleby	Gleby bielicowe z dobrze rozwiniętym poziomem gleby organicznej, przechodzącym w poziom próchniczno-eluwialny Miąższość podpoziomu Ofh: 3-5 cm	Rędziny brunatne (wapienie), gleby rdzawobielicowe i rdzawe o mniej (stanowiska 1-11) lub bardziej (12-20) rozwiniętych profilach glebowych Miąższość podpoziomu Ofh: 2-15 cm	Rędziny piaszczyste, arenozole i litozole Miąższość podpoziomu Ofh: 2-8 cm	Gleby inicjalne i brunatne o słabym i płytkim profilu glebowym, ale z dobrze rozwiniętym poziomem próchnicznym Miąższość podpoziomu Ofh: 2-4 cm	Gleby bielicowe z dobrze rozwiniętym poziomem gleby organicznej, przechodzącym w poziom próchniczno-eluwialny Miąższość podpoziomu Ofh: 2-4 cm



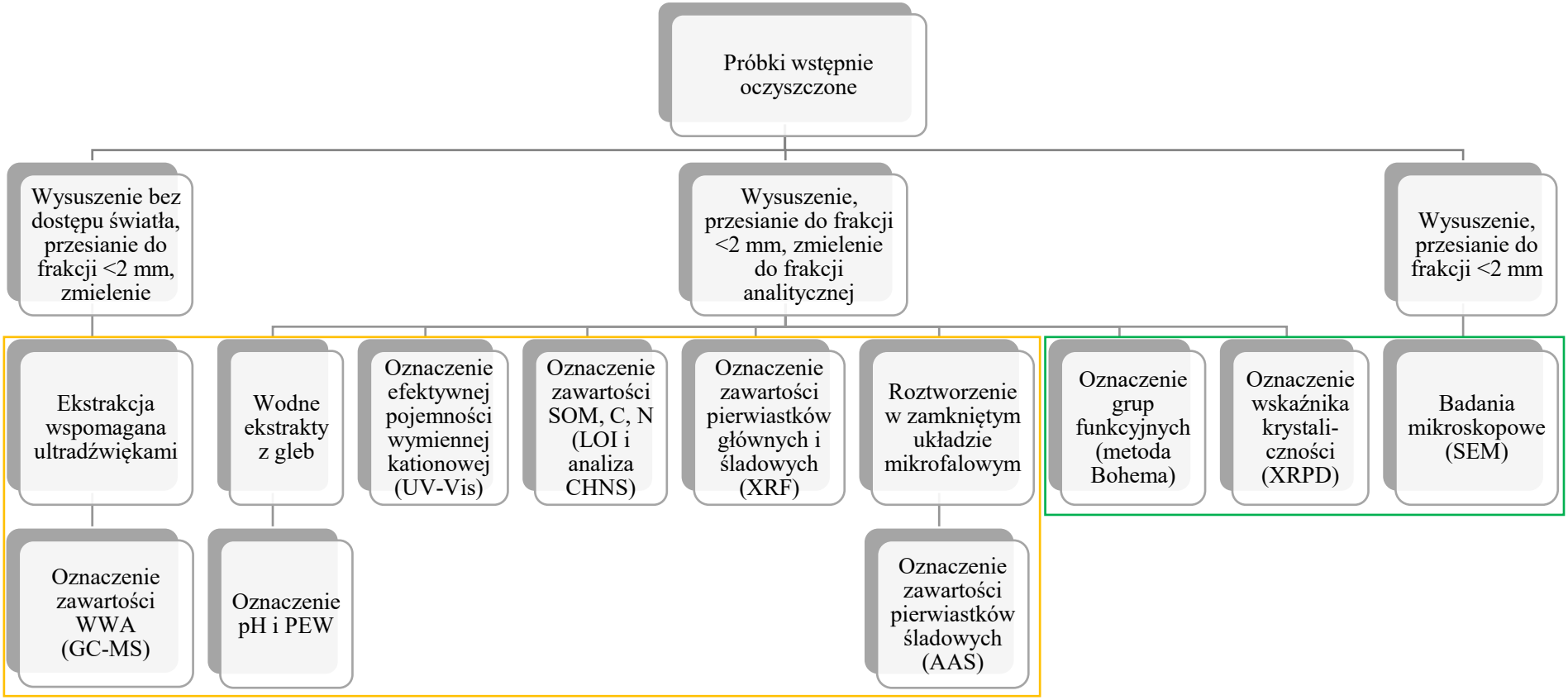
Ryc. 4. Zdjęcia powierzchniowych warstw profili glebowych wraz z wyszczególnionymi (pod)poziomami pobranych z wytypowanych obszarów badawczych: A – obszar badawczy 1, las liściasty; B – obszar badawczy 1, las iglasty; C i D – obszar badawczy 2; E – obszar badawczy 3; F i G – obszar badawczy 4; H – obszar badawczy 5).

4.3. Przygotowanie próbek

Próbki gleb przeznaczone do analiz podstawowych parametrów fizykochemicznych, a także pierwiastków głównych i śladowych pozostawiono do wyschnięcia, w temperaturze pokojowej, w zacienionym pomieszczeniu z ograniczonym dostępem. Natomiast próbki przeznaczone do analiz zawartości WWA suszono w temperaturze pokojowej bez dostępu światła. Suche próbki oczyszczono mechaniczne i przesiano do frakcji poniżej 2 mm (zestaw sit, Analysette 3 Spartan, FRITSCH, Niemcy). Wysuszone, oczyszczone i przesiane próbki przekazano do badań z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego, a pozostałą część próbek zmielono do frakcji analitycznej (<0,063 mm) (młynek Pulverisette 2 Fritsch, FRITSCH, Niemcy). Tak przygotowane próbki poddano analizom fizykochemicznym, zgodnie ze schematem zamieszczonym na rycinie 5. Próbki do oznaczeń WWA po przygotowaniu przechowywano w temperaturze 4°C.

4.4. Wykonanie analiz fizykochemicznych

Dla wszystkich pobranych próbek wykonano oznaczenia: pH, przewodności elektrolitycznej właściwej, pojemności sorpcyjnej, zawartości glebowej materii organicznej, całkowitego węgla i azotu, wybranych pierwiastków głównych i śladowych (Cd, Hg, Pb, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Cu, Cr, Ba) oraz 16 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (ustalonych przez US EPA): acenaftylen (Ace), acenaften (Acef), fluoren (Fl), fenantren (Fen), antracen (Ant), fluoranten (Fla), piren (Pir), benzo[a]antracen (BaA), chryzen (Chr), benzo[b]fluoranten (BbF), benzo[k]fluoranten (BkF), benzo[a]piren (BaP), perylen (Per), dibenzo[a,h]antracen (DahA), benzo[g,h,i]perylen (BghiP) i indeno[1,2,3-c,d]piren (IcdP). Dla wybranych próbek gleb, odpowiednio z podpoziomu Ofh oraz poziomów A i AE wykonano dodatkowe analizy obejmujące: wyznaczenie wskaźnika krystaliczności (zawartość frakcji krystalicznej i amorficznej), oznaczenie tlenowych grup funkcyjnych oraz wykonanie zdjęć mikroskopowych z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego. Procedurę dla każdej z powyższych analiz przedstawiono poniżej i na ryc. 5.



Wyjaśnienie skrótów: SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa, PEW – przewodność elektrolityczna właściwa, UV-Vis – spektroskopia UV-Vis, LOI – metoda Loss on Ignition (metoda straty masy podczas wygrzewania), XRF – fluorescencyjna spektrometria rentgenowska, AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa, XRPD – rentgenowska dyfraktometria proszkowa, GC-MS – chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas.

Oznaczenia: żółta ramka – wszystkie próbki poddane badaniom, zielona ramka – wybrane próbki.

Ryc. 5. Schemat wykonanych analiz fizykochemicznych.

4.4.1. Pomiar pH i przewodności elektrolitycznej właściwej

W celu oznaczenia pH i przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) do zlewek odważono po 10 g każdej z próbek gleb, dodano po 25 ml wody dejonizowanej i wytrząsano przez 24 godziny (ok. 130 obr/min) (wytrząsarka, IKA WERKE KS 501D, Niemcy). Po tym czasie próbki przesączono, a w otrzymanych wodnych ekstraktach zmierzono pH oraz przewodność elektrolityczną właściwą za pomocą przenośnego pH-metru z dokładnością ±0,01 (SP300 Slandi®, Polska) i przenośnego konduktometru z dokładnością ±1 µS/cm (SC300 Slandi®, Polska).

4.4.2. Wyznaczanie efektywnej pojemności wymiennej kationowej gleby

Efektywną pojemność wymiany kationów (z ang. *Cation Exchange Capacity* – CEC) oznaczono metodą spektrofotometryczną z chlorkiem heksaaminokobaltu (III) zgodnie z Polską Normą PN-ISO 23470:2019. Próbki gleb z poszczególnych poziomów glebowych (Ofh = 1 g, A = 5 g, AE = 10 g) odważono do kolb stożkowych o pojemności 100 ml. Do każdej z nich dodano po 50 ml roztworu podstawowego chlorku heksaaminokobaltu (III) o stężeniu 0,0166M i wytrząsano na wytrząsarce przez 60 min. Po tym czasie próbki przesączono i wykonano pomiary spektrofotometryczne (UV-Vis Spectrophotometer, Evolution 202, Thermo Fisher Scientific, USA) przy dwóch długościach fal: 475 nm i 380 nm w trzech powtórzeniach. Obliczeń dokonano stosując poprawkę na wpływ rozpuszczonej materii organicznej[1]. Gęstość optyczną właściwą badanej próbki OD_x obliczono uwzględniając poprawkę na wpływ rozpuszczonej materii organicznej zgodnie ze wzorem:

$$OD_x = \frac{(X_1 - R_2 \cdot X_2) \cdot R_1}{(R_1 - R_2)}$$

Kolejno obliczono stężenie jonów wymiennych zgodnie ze wzorem:

$$q' = C_0' - C'$$

[1] Poprawka na wpływ rozpuszczonej substancji organicznej: zabarwiając ekstrakt, substancja organiczna rozpuszczona podczas ekstrakcji absorbuje promieniowanie przy długości fali 475 nm. Duża ilość rozpuszczonej materii organicznej ma wpływ na pomiar CEC. Można to skorygować przeprowadzając pomiar przy długości fali 475 nm oraz następny przy 380 nm. Stosunek gęstości optycznych (OD) roztworu chlorku heksaaminokobaltu (III) bez ekstraktu glebowego zawierającego rozpuszczoną materię organiczną, mierzonych przy dwóch podanych wcześniej długościach fali wynosi $R_1 = 8{,}13$, a stosunek OD zmierzonych przy tych długościach fali dla roztworu zawierającego rozpuszczoną materię organiczną wynosi $R_2 = 0{,}2$.

Gdzie: C_0' – stężenie jonów heksaaminokobaltu (III) w roztworze podstawowym chlorku heksaaminokobaltu (III) [mol/l], C' – stężenie jonów heksaaminokobaltu (III) w badanej próbce wyznaczone na podstawie krzywej kalibracyjnej (z uwzględnieniem poprawki wpływu rozpuszczonej materii organicznej) [mol/l].

CEC wyrażono w centymolach ładunku dodatniego na kilogram (cmol+/kg) zgodnie z poniższym wzorem:

$$CEC = 300\frac{q' \cdot V}{m}$$

Gdzie: q' – ilość jonów heksaaminokobaltu (III), które uległy wymianie [mol/l], V – objętość zużytego roztworu chlorku heksaaminokobaltu (III) [l], m – masa próbki badanej gleby [kg].

4.4.3. Oznaczanie zawartości materii organicznej

Zawartość materii organicznej oznaczono metodą *Weight Loss on Ignition* (LOI 360°C). Metoda ta jest rutynowo stosowana do szacowania zawartości glebowej materii organicznej, która to zawiera ok. 58% węgla. Wyraża się ją jako procentową utratę masy próbki ogrzanej do temperatury wystarczającej do spalenia materii organicznej bez rozkładu węglanów (Schulte, Hopkins 1996). W celu wykonania oznaczenia odważono po 2 g (±0,0001 g) każdej z próbek gleby i umieszczono w tyglach kwarcowych. Tak przygotowane próbki umieszczono w piecu muflowym i wygrzewano w temperaturze 105ºC przez 3 godziny, w celu usunięcia wilgoci. Po tym czasie próbki wyjęto, schłodzono, zważono i ponownie umieszczono w piecu nagrzanym do 360ºC. Próbki gleb z poziomu A i podpoziomu Ofh wygrzewano przez 4 godziny, a z poziomu AE przez 3 godziny. Po wyjęciu z pieca próbki schłodzono i zważono. Dla każdej próbki procedurę powtórzono dwukrotnie. Procentową utratę masy próbek (LOI) obliczono z wykorzystaniem poniższego wzoru:

$$LOI\ (\%) = \frac{(\text{wt. w } 105°C) - (\text{wt. w } 360°C)}{(\text{wt. w } 105°C)} \cdot 100$$

Gdzie: wt. w 105ºC – masa próbki po wygrzaniu w temperaturze 105ºC; wt. w 360ºC – masa próbki po wygrzaniu w temperaturze 360ºC.

4.4.4. Analiza zawartości C i N

Procentową zawartość węgla i azotu oznaczono z wykorzystaniem analizatora elementarnego CHNS (Vario Micro Cube, Elementar®, Niemcy) z dedykowanym programem

komputerowym. Próbki umieszczono w pojemnikach cynowych i spalono w temperaturze 1100°C. W metodzie tej produkty spalania takie jak CO_2 i N_2 są rozdzielane metodą chromatograficzną. Przyrost masy poszczególnych gazowych produktów spalania umożliwia ilościowe określenie zawartości odpowiednich związków nieorganicznych, co z kolei pozwala na wyznaczenie procentowej zawartości badanych pierwiastków w analizowanej próbce. Jako substancje wzorcowe węgla i azotu zastosowano kwas nikotynowy (ROTH®) i acetanilid (Elemental Microanalysis®).

4.4.5. Oznaczenie pierwiastków głównych i śladowych

Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska – S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ba

Zawartość S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn i Ba oznaczono przy użyciu przenośnego analizatora XRF (NITON XL3t 960 GOLDD+, Thermo Fisher Scientific, USA). Jako źródło wzbudzenia zastosowano lampę rentgenowską 50 kV z anodą Ag. Tryb detekcji ustawiono na „Gleba" z czasem analizy 120 sekund. Pomiary wykonywano trzykrotnie, a precyzję obliczono jako 2σ wartości średnich. Kontrola jakości obejmowała analizę certyfikowanych materiałów odniesienia: NIST 2780 (dla siarki) i NIST 2709a (dla pozostałych pierwiastków) (NIST U.S. Department of Commerce, USA), aby zapewnić kontrolę jakości. Wartości odzysków mieściły się w przedziale 81-107% (tabela 7). Wartości granic wykrywalności (LOD) dla oznaczanych pierwiastków wynosiły: K: 200 mg/kg, Ca: 100 mg/kg, Ti: 100 mg/kg, Cr: 30 mg/kg, Mn: 50 mg/kg, Fe: 100 mg/kg, Cu: 10 mg/kg, Zn: 10 mg/kg, Ba: 50 mg/kg, S: 100 mg/kg.

Tabela 7. Odzyski dla certyfikowanych materiałów odniesienia.

Pierwiastek	Odzysk [%]
NIST 2709a	
K	97
Ca	104
Ti	107
Cr	100
Mn	98
Fe	81
Cu	103
Zn	97
Ba	83
NIST 2780	
S	96

Atomowa spektrometria absorpcyjna – Pb, Cd, Hg

Zawartość Cd, Hg i Pb oznaczono z wykorzystaniem różnych technik atomowej spektrometrii absorpcyjnej: odpowiednio z atomizacją w płomieniu (z ang. *Flame Atomic Absorption Spectroscopy* – FAAS) dla Pb, w piecu grafitowym (z ang. *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* – GFAAS) dla Cd i techniki zimnych par rtęci (z ang. *Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy* – CVAAS) dla Hg (iCE 3000z Series, Thermo Fisher Scientific, USA). Ponieważ techniki te wymagają próbki w stanie ciekłym, dlatego też przed wykonaniem oznaczeń, próbki gleb roztworzono w celu przeniesienia analitów do roztworu.

Próbki gleb zmielone do frakcji analitycznej roztworzono w zamkniętym układzie mikrofalowym (Multiwave 3000, Anton Paar, Austria). Próbki podpoziomu Ofh roztworzono w mieszaninie HNO_3 (1:1) (8 ml) (MERCK Millipore, Niemcy) i 30% H_2O_2 (1 ml) (MERCK Millipore, Niemcy), natomiast próbki z poziomów-A/AE w roztworze wody królewskiej (6 ml HCl i 2 ml HNO_3) (Suprapur®, MERCK Millipore, Niemcy) (tabela 8). Po zakończeniu procesu (tabela 8) otrzymane roztwory, przeniesiono do kolb miarowych (szkło wolne od zanieczyszczeń, przepłukiwane 5% HNO_3) o pojemności 25 ml, uzupełniono wodą dejonizowaną do kreski, a następnie przesączono do jednorazowych probówek typu Falcon®. W celu zapewnienia dokładności pomiarowej zastosowano próbki ślepe oraz przygotowany w ten sam sposób certyfikowany materiał odniesienia: 2711a Montana II Soil (NIST U.S. Department of Commerce, USA). Odzyski mieściły się w przedziale 99-109% (tabela 9). Tak przygotowane roztwory przechowywano w temperaturze 4°C do czasu wykonania pomiarów.

Tabela 8. Parametry roztwarzania mikrofalowego.

	Poziom A/AE	**Podpoziom Ofh**
Moc	1000 W	1200 W
Całkowity czas	80 min	50 min
Czas narostu	20 min	15 min
Czas mineralizacji	35 min	15 min
Czas chłodzenia	25 min	20 min
Temperatura	220°C	
Ciśnienie	6 MPa	
Tempo narostu ciśnienia	0,03 MPa/s	
Odczynniki	30% HCl 6 ml + 65% HNO_3 2 ml	65% HNO_3 (1:1) 8 ml + 30% H_2O_2 1 ml

Parametry zastosowanej metody, w odniesieniu do odpowiednich technik analitycznych, zamieszczono w tabeli 9.

Tabela 9. Parametry pomiarów w technice atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

Technika	**Pb** FAAS	**Hg** CVAAS	**Cd** GFAAS
Typ pracy		absorpcja	
Typ sygnału	Stały	stały	przejściowy
Długość fali [nm]	217,0	253,7	228,8
Prąd lampy [%]	75	80	50
Typ płomienia	C_2H_2/powietrze	-	-
Rodzaj gazu przemywającego	-	-	Ar
Rodzaj gazu nośnego		Ar	
Przepływ gazu	1,1 l/min	100 ml/min	0,2 l/min
Korekcja tła		D2	Zeeman
Szerokość szczeliny [nm]		0,5	
Liczba powtórzeń		3	
Prędkość pompy	-	30 mph	-
Zakres rozcieńczeń roztworów wzorcowych	0,1-10 mg/l	1,0-20 µg/l	0,5-4,0 µg/l
LOD [mg/kg, *µg/kg]	1,53	7,73*	1,60*
LOQ [mg/kg, *µg/kg]	4,60	23,2*	4,80*
Odzysk [%]	109	101	100

Wyjaśnienie oznaczeń: LOD – granice wykrywalności, LOQ – granice oznaczalności.

4.4.6. Oznaczenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych

Oznaczanie WWA w stałych próbkach środowiskowych wymaga wcześniejszej ekstrakcji analitów do odpowiedniego rozpuszczalnika. Etap ten jest problematyczny, zarówno jeśli chodzi o jakościowe i ilościowe oznaczanie tych związków. Wynika to przede wszystkim ze zróżnicowania ich właściwości, takich jak trwałość, lotność, rozpuszczalność. Podczas ekstrakcji należy zwrócić uwagę na charakterystykę WWA i właściwości próbki, np. zawartość materii organicznej czy pH. Zgodnie z założeniami zielonej chemii metody ekstrakcji powinny być szybkie, proste, efektywne, przyjazne środowisku i tanie. Do izolacji WWA z próbek stałych takich jak gleba można stosować różne techniki, dobrze opisane w literaturze. Ekstrakcja Soxhleta i mechaniczne wytrząsanie są czasochłonne i zużywają duże ilości rozpuszczalników organicznych (Chaber, Gworek 2020; Migaszewski, Gałuszka 2008; Silalahi i in. 2021). Alternatywną metodą, która pozwala na szybsze i bardziej efektywne przeprowadzenie izolacji analitów jest ekstrakcja z użyciem różnych mediów, w tym: płynów w stanie nadkrytycznym (z ang. *Subcritical Fluid Extraction* – SFE) (Kariyawasam i in. 2023; Wicker i in. 2018), cieczy pod ciśnieniem (z ang. *Pressurized Liquid Extraction* – PLE) (Idowu i in. 2020; Shi i in. 2021), wody w stanie podkrytycznym (z ang. *Subcritical Water Extraction* – SWE) (Islam i in. 2012; Sushkova i in. 2024), a także wspomagana promieniowaniem mikrofalowym (z ang. *Microwave Assisted Extraction* – MAE) (Guo, Lee 2013; Kariyawasam i in. 2023). Metody wymagają jednak specjalistycznego sprzętu i specyficznych warunków

prowadzenia ekstrakcji. Inną wydajną metodą ekstrakcji, ale prostszą i tańszą jest ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami (z ang. *Ultrasonic Agitation/Sonication Extraction* – UAE) (Silalahi i in. 2021; Sushkova i in. 2024). Metodę tę, zmodyfikowano i zoptymalizowano, dostosowując warunki ekstrakcji m.in. czas ekstrakcji, rodzaj i objętość rozpuszczalnika, do próbek gleb wzbogaconych w materię organiczną. Procedurę modyfikacji i optymalizacji przedstawiono poniżej, a także opublikowano w pracy Sołtys i współautorzy (2025).

4.4.6.1. Optymalizacja metody ekstrakcji WWA z próbek gleb

W celu wyznaczenia krzywych kalibracyjnych oraz zakresu liniowości przygotowano roztwory wzorcowe 16 WWA (VWR BDH CHEMICALS®) w czystym metanolu (Chempur®) w zakresie 0,008 do 20,0 µg/ml. Stężenie każdego WWA we wzorcu wynosiło 0,1 mg/ml. Dla otrzymanych krzywych kalibracyjnych wartości R^2 wahały się od 0,993 do 0,999, a względne odchylenie standardowe od 2,76 do 8,38% (n = 3). Granice wykrywalności (LOD) obliczono jako stosunek sygnału do szumu (3:1), natomiast granice oznaczalności (LOQ) stanowiły trzykrotność wyznaczonych granic wykrywalności (LOQ = 3·LOD). Zakres liniowości, LOD i LOQ zamieszczono w tabeli 10. Każdy roztwór analizowano trzykrotnie metodą GC-MS (zgodnie z parametrami zawartymi w tabeli 11).

Tabela 10. Parametry kalibracji dotyczące badanych WWA.

WWA	Zakres liniowości [µg/ml]	LOD [µg/ml]	LOQ [µg/ml]
Acenaftylen	0,020-5,000	0,009	0,027
Acenaften		0,026	0,078
Fluoren		0,009	0,027
Fenantren		0,008	0,024
Antracen		0,008	0,024
Fluoranten		0,013	0,039
Piren		0,008	0,024
Benzo[a]antracen		0,009	0,027
Chryzen		0,008	0,024
Benzo[b]fluoranten		0,009	0,027
Benzo[k]fluoranten		0,009	0,027
Benzo[a]piren		0,011	0,033
Perylen		0,013	0,039
Indeno[1,2,3-c,d]piren		0,013	0,039
Dibenzo[a,h]antracen		0,026	0,078
Benzo[g,h,i]perylen		0,013	0,039

Optymalizacja metody ekstrakcji obejmowała określenie parametrów wpływających na jej wydajność; w tym celu zbadano wpływ następujących czynników (ryc. 6):

- rodzaj rozpuszczalnika: aceton (Merck®), dichlorometan (Chempur®), mieszanina octan etylu:n-heksan (50:50) (VWR BDH CHEMICALS®, Merck®),

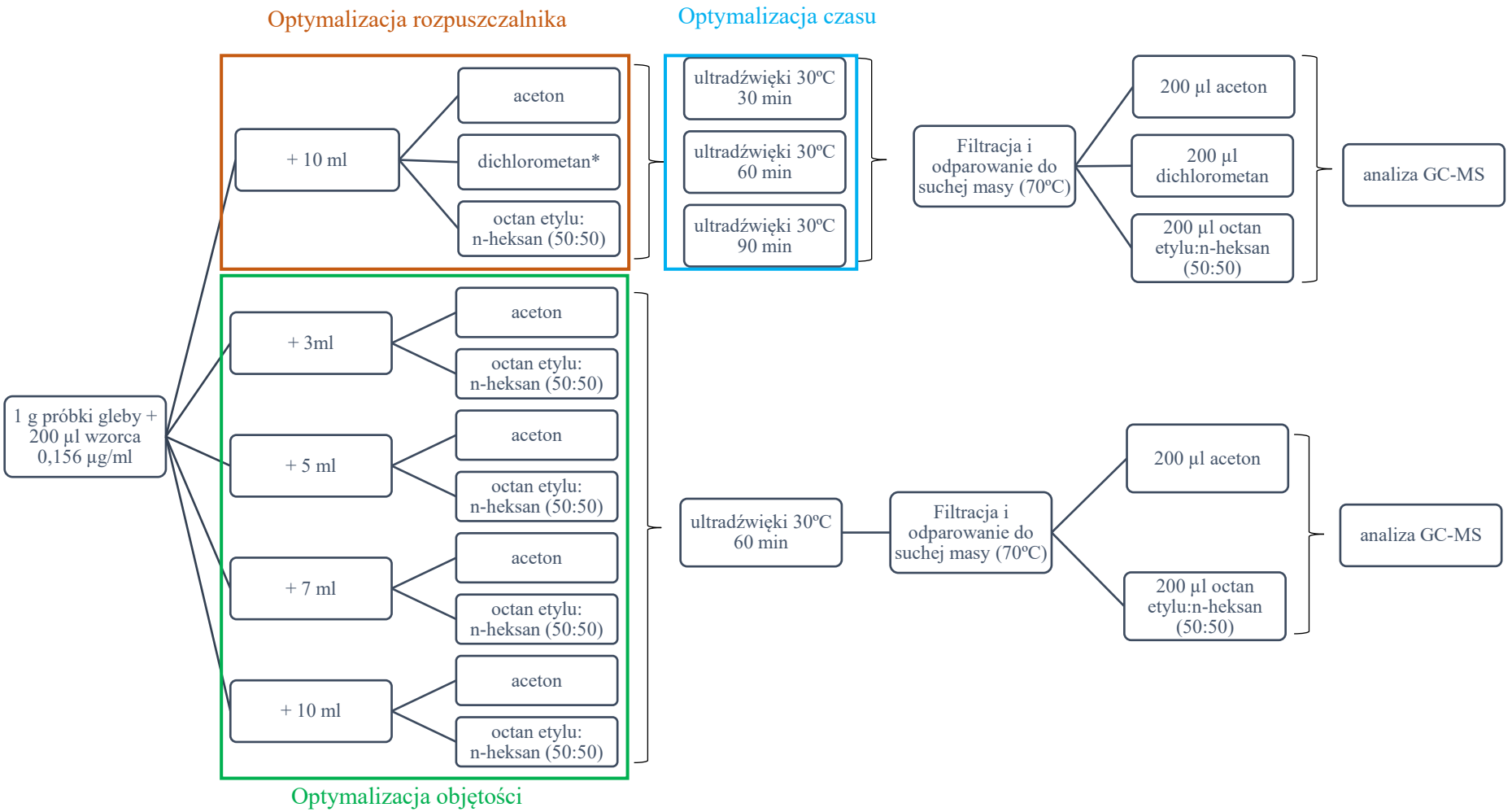
- objętość rozpuszczalnika (3 ml, 5 ml, 7 ml, 10 ml),
- czas ekstrakcji (30 min, 60 min, 90 min),
- zastosowanie ekstrakcji do fazy stałej (SPE).

Do badań wybrano próbki pobrane z obszaru 1. Procedurę optymalizacji prowadzono z użyciem myjki ultradźwiękowej Bandelin Sonorex®. Otrzymane ekstrakty oczyszczano z wykorzystaniem filtrów strzykawkowych (PTFE 25 mm, 0,22 μm, GILSON®). Każdy z etapów optymalizacji powtórzono trzykrotnie.

Tabela 11. Parametry analizy GC-MS.

Parametry chromatografu	
Objętość dozowanej próbki	5 μl (dozownik automatyczny), w trybie split 1:10
Program temperaturowy pieca	70ºC utrzymane przez 2 min Narost do 150ºC z prędkością 20ºC/min Narost do 300ºC z prędkością 10ºC/min 300ºC utrzymywane przez 10 min
Temperatura dozownika	280ºC
Całkowity czas analizy	30 min
Gaz nośny	Hel 99,9999%, o stałym przepływie 1 ml/min
Kolumna	Elite-5 MS: 95% grup PDMS (polidymetylosiloksanowych), 5% grup fenylowych; długość kolumny 30 m, średnica wewnętrzna 0,25 mm, grubość filmu fazy stacjonarnej 0,25 μm
Parametry spektrometru mas	
Temperatura źródła jonów i linii transferowej	250ºC
Tryb	Jonizacja elektronowa dodatnia o wartości 70 eV
Zbieranie danych	Identyfikacja pojedynczych jonów (SIM) i SCAN

W celu sprawdzenia, czy SPE można zastosować do dodatkowego oczyszczenia ekstraktów wykonano następujące kroki. Próbkę gleby z dodatkiem wzorca (0,156 μg/ml) o masie 1 g zalano (w zakręcanych probówkach szklanych) 10 ml acetonu lub octanu etylu:n-heksanu (50:50) lub dichlorometanu. Ekstrakcję z wykorzystaniem ultradźwięków prowadzono przez 30 min (temp. 30°C). Oczyszczenie ekstraktów z wykorzystaniem SPE wykonano w kondycjonowanych (5 ml rozpuszczalnika) wcześniej kolumienkach szklanych C18 3 ml/500 mg, z szybkością wprowadzania ekstraktu ok. 2 ml/min. Filtraty odrzucono i suszono kolumienki powietrzem przez 10 min. Związki zaadsorbowane w kolumienkach eluowano dwustopniowo (po 1 ml eluentu) i odparowano w strumieniu powietrza do suchej masy. Dodano 200 μl odpowiedniego rozpuszczalnika (który był używany jako eluent) i wykonano analizę GC-MS. Procedurę powtórzono trzykrotnie. Ponieważ metoda SPE nie poprawiła istotnie wydajności ekstrakcji ani rozdzielczości oznaczania WWA metodą GC-MS, zrezygnowano z jej stosowania.

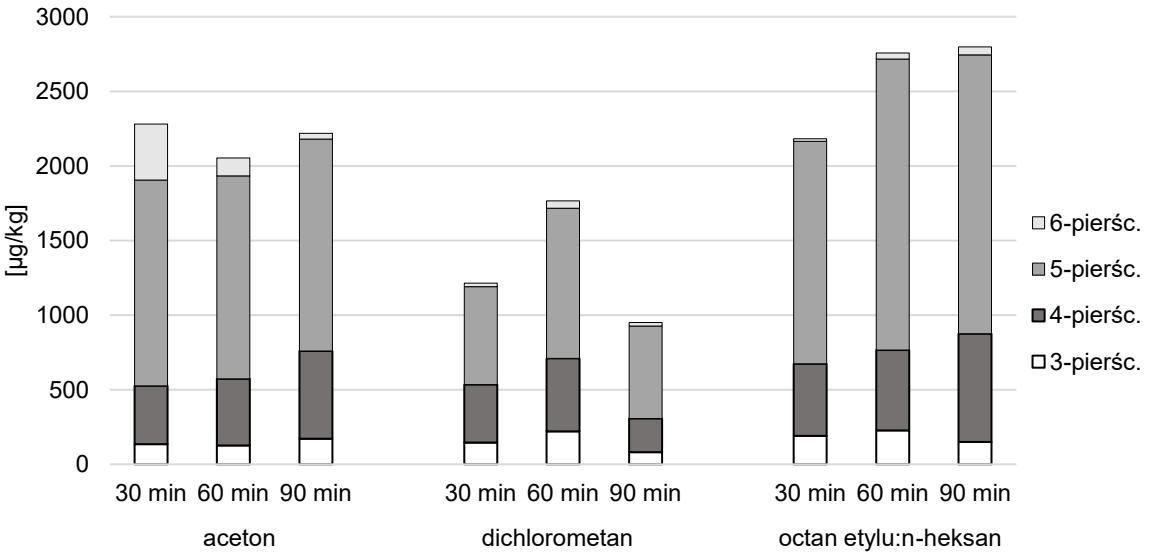


*Dichlorometan okazał się niestabilny podczas ekstrakcji, dlatego zaprzestano dalszego stosowania tego rozpuszczalnika (do wyboru objętości).

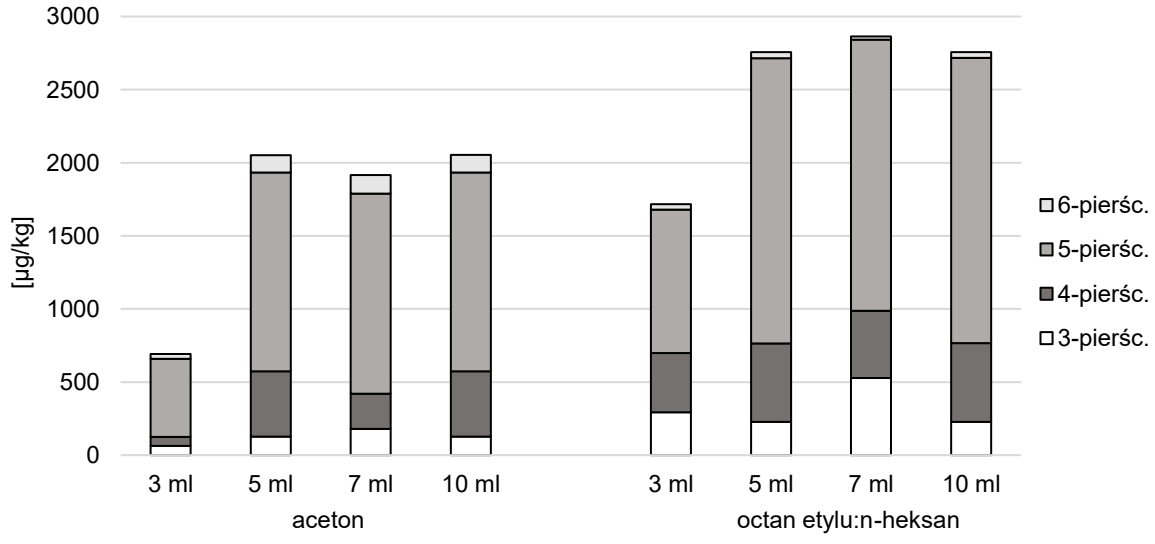
Ryc. 6. Schemat procedury optymalizacji rodzaju rozpuszczalnika, jego objętości i czasu ekstrakcji.

W przypadku rodzaju rozpuszczalnika największą wydajność ekstrakcji uzyskano dla mieszaniny octan etylu:n-heksan (50:50) po 60 i 90 minutach (ryc. 7). Różnice między tymi przedziałami czasowymi nie były statystycznie istotne, dlatego wybrano krótszy czas ekstrakcji (60 min).

Objętość zastosowanego rozpuszczalnika istotnie wpływała na ilość wyekstrahowanych WWA. Wartości uzyskane dla objętości 5, 7 i 10 ml były porównywalne, natomiast 3 ml okazało się niewystarczające (ryc. 8). Kierując się zasadami zielonej chemii, zdecydowano na zastosowanie 5 ml jako optymalnej objętości rozpuszczalnika.

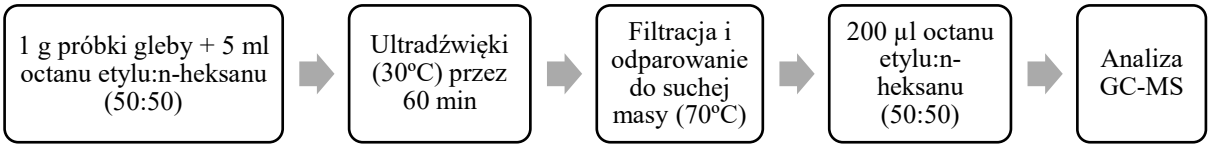


Ryc. 7. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika i czasu na wydajność ekstrakcji WWA (na podstawie: Sołtys i in. 2025).



Ryc. 8. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika i objętości na wydajność ekstrakcji WWA (na podstawie: Sołtys i in. 2025).

Ekstrakcję WWA ze wszystkich próbek gleb przeprowadzono zgodnie z ostatecznie ustaloną metodyką przedstawioną na ryc. 9 i opisaną również w pracy Sołtys i współautorzy (2025).



Ryc. 9. Schemat ustalonej metodyki ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami.

W tak przygotowanych ekstraktach oznaczano 16 WWA (Ace, Acef, Fl, Fen, Ant, Fla, Pir, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, Per, DahA, IcdP, BghiP) za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) (model Clarus 600 T, Perkin Elmer®, USA), zgodnie z parametrami z tabeli 11. Dla każdej z próbek całą procedurę powtórzono trzykrotnie.

Jakość analiz zapewniono stosując próbki gleb wzbogacone wzorcem 16 WWA (VWR BDH CHEMICALS®), a także certyfikowany materiał odniesienia LGC6115 zanieczyszczona gleba – PCB i WWA (LGC Standards). Odzyski mieściły się w granicach: 71-107% dla próbek wzbogaconych, a dla certyfikowanego materiału odniesienia 78-106% (tabela 12).

Tabela 12. Wartości odzysków uzyskane dla próbek wzbogaconych i dla certyfikowanego materiału odniesienia.

	Próbki wzbogacone [%]	**Certyfikowany materiał odniesienia [%]**
Acenaftylen	84	103
Acenaften	102	90
Fluoren	71	80
Fenantren	83	78*
Antracen	95	101
Fluoranten	79	89*
Piren	87	88
Benzo[a]antracen	103	86*
Chryzen	87	106
Benzo[b]fluoranten	107	106
Benzo[k]fluoranten	94	103
Benzo[a]piren	73	87*
Perylen	87	-
Indeno[1,2,3-c,d]piren	74	87
Dibenzo[a,h]antracen	77	94
Benzo[g,h,i]perylen	92	83*

* wartości certyfikowane

4.4.7. Oznaczenie tlenowych grup funkcyjnych

Tlenowe grupy funkcyjne w wybranych próbkach gleb, odpowiednio z podpoziomu Ofh, poziomu A i poziomu AE, oznaczono metodą miareczkową Boehma. W metodzie tej liczbę poszczególnych grup funkcyjnych określa się stosując zasady selektywnej neutralizacji. Poszczególne grupy kwasowe ulegają neutralizacji w następującej kolejności: (i) grupy karboksylowe – za pomocą 0,1M $NaHCO_3$ (POCH S.A.), (ii) grupy karboksylowe, laktonowe – za pomocą 0,05M Na_2CO_3 (Chempur®), (iii) grupy karboksylowe, laktonowe, fenolowe – za pomocą 0,1M NaOH (Stanlab), (iv) grupy karboksylowe, laktonowe, fenolowe, karbonylowe – za pomocą 0,1M C_2H_5ONa (otrzymywany in-situ, Chempur®). Grupy zasadowe zobojętniono roztworem 0,05M HCl (Suprapur®).

W celu identyfikacji grup funkcyjnych odważono po 0,2 g próbek gleb z (pod)poziomów Ofh, A i AE. Próbki umieszczono w kolbach o poj. 100 ml, po czym każdą z nich zalano 25 ml odpowiednich roztworów. Tak przygotowane próbki wytrząsano przez 48 godzin w temperaturze pokojowej. Po tym czasie próbki przesączono, a z otrzymanych przesączów pobrano po 10 ml i miareczkowano odpowiednio 0,05M roztworem HCl lub NaOH. Punkt końcowy miareczkowania określono stosując jako wskaźnik oranż metylowy. Równocześnie dla każdego z roztworów wyjściowych wykonano miareczkowania ślepych prób. Dla każdej z badanych próbek całą procedurę powtórzono dwukrotnie. Szacunkowe stężenie poszczególnych grup funkcyjnych obliczono ze wzoru:

$$A = \frac{(V_{śl} - V) \cdot C \cdot 2{,}5}{m}$$

Gdzie: A – stężenie określonej grupy powierzchniowej [mmol/g], $V_{śl}$ – objętość titranta zużyta na miareczkowanie roztworu ślepej próby [dm^3], V – objętość titranta wykorzystana na miareczkowanie roztworu przesączu [dm^3], C – stężenie roztworu titranta [mol/dm^3], 2,5 – współczynnik rozcieńczenia, m – masa naważki [g].

4.4.8. Określenie wskaźnika krystaliczności metodą odejmowania amorficznego

Wskaźnik krystaliczności (z ang. *Quartz Crystallinity Index* – QCI) oznaczono metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (z ang. *X-Ray Powder Diffraction* – XRPD). Jest to nieinwazyjna technika analityczna, która opiera się na dyfrakcji promieni rentgenowskich na krystalicznych ciałach stałych. W tej metodzie promienie rentgenowskie są rozpraszane przez regularne układy atomów w kryształach, a powstałe wzory dyfrakcyjne są rejestrowane

za pomocą detektora. Wzór dyfrakcyjny odzwierciedla strukturalny układ atomów w próbce, dostarczając informacji o jej strukturze krystalicznej, składzie chemicznym i właściwościach fizycznych. Metoda ta jest wykorzystywana m.in. do ilościowej analizy mieszanin minerałów i innych faz krystalicznych.

Pomiary przeprowadzono za pomocą dyfraktometru XPERT-PRO MPD firmy Panalytical (w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach). Urządzenie wyposażone jest w lampę rentgenowską z anodą Cu (Kα = 1.54187 Å) zasilaną napięciem 45 kV i prądem 40 mA. Lampa rentgenowska i detektor zamontowane są w goniometrze PW3050/60, który ma rozdzielczość kątową 0,001°. Do detekcji ugiętego promieniowania rentgenowskiego zastosowano detektor krzemowy (X'Celerator). Konfiguracja układu dla ścieżki wiązki padającej obejmowała: paraboliczne lustro Cu X-Ray W/Si ze szczeliną dywergencji o wartości 1/8° i szczeliną antyrozproszeniową 1,4 mm. Dla ścieżki wiązki dyfrakcyjnej zastosowano szczelinę antyrozproszeniową 6,6 mm, szczelinę Sollera o kącie 0,04 rad oraz filtr Ni 0,02 mm. Pomiary przeprowadzono w konfiguracji Gonio (skan 2Theta-Omega, gdzie Omega stanowi połowę wartości 2Theta) w zakresie kątowym 2θ od 10° do 60°. Czas wykonania jednego pełnego skanu kątowego wynosił ok. 29 min.

W badaniach określono wskaźnik krystaliczności wyrażony w procentach, który jest miarą ilościowej zawartości fazy krystalicznej w materiale, którą można ocenić za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Metoda odejmowania amorficznego tła polega na uwzględnieniu udziału fazy amorficznej w analizie wzoru dyfrakcyjnego, zgodnie z równaniem:

$$\mathrm{QCI} = \frac{\mathrm{I_{cr}}}{\mathrm{I_{total}}} \cdot 100$$

Gdzie: I_{cr} – intensywność pochodząca od fazy krystalicznej, I_{total} – całkowita intensywność (faza krystaliczna + faza amorficzna).

4.4.9. Badania mikroskopowe

Badania mikroskopowe próbek gleb wykonano na Politechnice Śląskiej w Gliwicach przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z detektorami elektronów wtórnych i rozpraszania wstecznego (z ang. *Scanning Electron Microscope* – SEM) (model Zeiss Supra 35, Niemcy) o napięciu przyspieszającym 10,00-15,00 kV i powiększeniach 31-35 000x. Obrazy uzyskano przy użyciu metody detekcji SE (elektronów wtórnych), zapewniając kontrast topograficzny.

4.5. Elementy statystycznej interpretacji wyników

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej z wykorzystaniem programu STATISTICA StatSoft®. Wyznaczono podstawowe parametry statystyczne, m.in. średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe, medianę, minimum i maksimum. Do oceny istotności różnic w zawartości badanych parametrów między (pod)poziomami glebowymi, a także pomiędzy próbkami pobranymi z różnych rodzajów lasów i ze stanowisk położonych na różnych wysokościach wykonano odpowiednie testy statystyczne, w tym test U Manna-Whitneya, test t-Studenta, nieparametryczny odpowiednik jednoczynnikowej analizy wariancji – test Kruskala-Wallisa oraz test mediany z testem post hoc Dunna-Bonferroniego. W celu identyfikacji zależności pomiędzy oznaczanymi parametrami, obliczono współczynniki korelacji rang Spearmana i wykonano analizę regresji prostej i wielorakiej. Wybrano potencjalne zmienne predykcyjne, a następnie iteracyjnie usunięto zmienne o najmniejszej istotności statystycznej (na podstawie wartości parametru p), aż do uzyskania modelu zawierającego tylko najbardziej istotne predyktory. Wartość współczynnika determinacji R^2 posłużyła do oceny stopnia dopasowania modelu.

W celu identyfikacji trendów wynikających z obecności silnie skorelowanych danych przeprowadzono analizę głównych składowych (z ang. *Principal Component Analysis* – PCA). Zastosowanie tej metody umożliwiło redukcję liczby zmiennych oraz identyfikację zależności, które mogą występować pomiędzy zmiennymi. Polega ona na przekształceniu pierwotnego zestawu zmiennych w mniejszy zbiór nieskorelowanych wymiarów tzw. głównych składników (PC1, PC2, …. PCn), które stanowią liniowe kombinacje zmiennych wyjściowych. Składniki te są kolejno porządkowane według ich istotności mierzonej za pomocą wariancji. Przed wykonaniem analizy PCA przeprowadzono test sferyczności Bartletta w celu potwierdzenia istnienia korelacji między zmiennymi, będącego podstawą do przeprowadzenia analizy PCA.

4.6. Tło geochemiczne, współczynniki geochemiczne i wskaźniki WWA

Tło geochemiczne i współczynniki geochemiczne

Tło geochemiczne (z ang. *Geochemical Background* – GB) definiuje się jako „teoretyczne naturalne (normalne) stężenie danej substancji w określonej próbce środowiskowej, uwzględniające zmienność przestrzenną i czasową" (Gałuszka i in. 2016; Lima 2018; Matschullat i in. 2000; Reimann, Garrett 2005). Wskaźnik ten jest wykorzystywany do rozróżnienia naturalnych i antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń w środowisku (Matschullat i in. 2000). Aby określić „naturalne stężenie" pierwiastka w danej próbce,

ze zbioru danych należy wyeliminować wszystkie wartości skrajne, których występowanie przypisuje się pochodzeniu antropogenicznemu. W niniejszej pracy wartości tła geochemicznego dla wybranych pierwiastków (Cd, Hg, Pb, Zn) obliczono za pomocą metody iteracyjnej 2σ, w której zakres definiuje się jako średnia±2σ (Gałuszka 2006; Gałuszka, Migaszewski 2011; Gałuszka i in. 2016; Reimann, Garrett 2005).

Istnieje wiele wskaźników służących do oceny stopnia zanieczyszczenia gleby pierwiastkami śladowymi. Najczęściej stosowane współczynniki geochemiczne, wykorzystywane do oceny wzbogacenia i zanieczyszczenia gleby, to: współczynnik wzbogacenia (EF), lokalny współczynnik wzbogacenia (LEF) oraz wskaźnik geoakumulacji (I_{geo}). Ich krótka charakterystykę przedstawiono poniżej.

Współczynnik wzbogacenia (EF) (Gałuszka, Migaszewski 2011; Gałuszka i in. 2016) oraz zmodyfikowany współczynnik wzbogacenia wyrażany jako lokalny współczynnik wzbogacenia (LEF) to wskaźniki stosowane do oceny stopnia wzbogacenia danym pierwiastkiem, wynikającym z jego antropogenicznego pochodzenia (Nováková i in. 2016; Sałata i in. 2019). Uzyskane wartości współczynnika EF (lub LEF) wskazują odpowiednio na: brak wzbogacenia lub minimalne wzbogacenie EF<2, umiarkowane wzbogacenie 2≤EF<5, znaczące wzbogacenie 5≤EF<20, bardzo wysokie wzbogacenie 20≤EF<40, niezwykle wysokie wzbogacenie EF≥40 (Barbieri 2016; Korzeniowska, Krąż 2020; Pourret i in. 2016; Sappa i in. 2020). Oblicza się go poprzez normalizację zawartości pierwiastka w próbce w odniesieniu do zawartości pierwiastka konserwatywnego, takiego jak Ti, Sc lub Al w skorupie ziemskiej, który nie bierze czynnego udziału w cyklach biogeochemicznych i nie ma znaczących źródeł antropogenicznych, (Barbieri 2016; Ghrefat i in. 2011). W niniejszej pracy obliczono LEF, co pozwoliło na uwzględnienie lokalnych warunków geochemicznych. W użytym wzorze stężenie pierwiastka odniesienia w skorupie ziemskiej zastąpiono jego stężeniem w analizowanej próbce i obliczono zgodnie z poniższym wzorem (Dołęgowska, Michalik 2019; Gałuszka i in. 2016; Nováková i in. 2016):

$$\mathrm{LEF} = \frac{\mathrm{A_e} \cdot \mathrm{B_{GB}}}{\mathrm{A_{GB}} \cdot \mathrm{B_e}}$$

Gdzie: A_e – stężenie pierwiastka w próbce środowiskowej; B_e – stężenie pierwiastka odniesienia (w tym badaniu Ti) w próbce środowiskowej; A_{GB} – górna granica zakresu tła geochemicznego pierwiastka; B_{GB} – górna granica zakresu tła geochemicznego pierwiastka odniesienia (Ti) (Dołęgowska, Michalik 2019).

Wskaźnik geoakumulacji (I_{geo}) zaproponowany przez Müllera (1979) umożliwia ocenę zanieczyszczenia gleb przez porównanie ilości pierwiastków śladowych obecnie występujących w glebie do lokalnego tła geochemicznego (Korzeniowska, Krąż 2020; Łyszczarz i in. 2024b; Miśkowiec 2022; Sappa i in. 2020). Służy do oceny stopnia zanieczyszczenia gleb metalami i ich klasyfikacji do jednej z siedmiu klas skażenia: <0 gleby niezanieczyszczone, 0-1 gleby niezanieczyszczone do umiarkowanie zanieczyszczone, 1-2 gleby umiarkowanie zanieczyszczone, 2-3 gleby umiarkowanie do silnie zanieczyszczone, 3-4 gleby silnie zanieczyszczone, 4-5 gleby silnie do ekstremalnie zanieczyszczone, >5 gleby ekstremalnie zanieczyszczone (Barbieri 2016; Ghrefat i in. 2011; Korzeniowska, Krąż 2020; Łyszczarz i in. 2024b; Sappa i in. 2020). Ostatni stopień wskazuje na prawie 100-krotne wzbogacenie gleby badanym pierwiastkiem w porównaniu do wartości tła (Miśkowiec 2022). I_{geo} wylicza się zgodnie ze wzorem:

$$I_{geo} = \ln \frac{C_e}{1{,}5 \cdot GB}$$

Gdzie: C_e – stężenie pierwiastka w próbce, GB – wartość tła geochemicznego, 1,5 – współczynnik uwzględniający zmienność litologiczną gleb (Barbieri 2016; Ghrefat i in. 2011; Korzeniowska, Krąż 2020; Łyszczarz i in. 2024b).

W literaturze rzadziej spotyka się, takie wskaźniki toksykologiczne jak: potencjalny wskaźnik ryzyka ekologicznego poszczególnych substancji toksycznych (E_r^i) i wskaźnik potencjalnego ryzyka ekologicznego ogółu badanych substancji (PERI). Oba wskaźniki uwzględniają toksyczność substancji chemicznych w celu oszacowania ich potencjalnego wpływu na środowisko. PERI stanowi kompleksowy wskaźnik potencjalnego ryzyka ekologicznego, podczas gdy E_r^i odnosi się do ryzyka związanego z konkretnym metalem występującym w glebie (Miśkowiec 2022). W literaturze można również znaleźć również informacje o współczynniku zanieczyszczenia (C_f) (Gałuszka, Migaszewski 2011) i stopnia zanieczyszczenia (C_d), które bazują na analizie siedmiu pierwiastków (As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Zn), ale też służą do oceny zanieczyszczenia polichlorowanymi bifenylami (PCB). Warto również wspomnieć o zmodyfikowanym wskaźniku stopnia zanieczyszczania (mC_d), który pozwala określić wpływ wszystkich metali na gleby bez ograniczeń co do liczby analizowanych pierwiastków (Korzeniowska, Krąż 2020).

Wskaźniki diagnostyczne WWA

Jednym ze sposobów rozróżnienia źródeł pochodzenia WWA jest zastosowanie współczynników diagnostycznych, które mogą być skutecznym narzędziem wspomagającym

badanie mechanizmów transportu WWA w środowisku i oceny zasięgu oddziaływania różnych źródeł tych związków (Tobiszewski, Namieśnik 2012). Możliwość stosowania wskaźników diagnostycznych WWA opiera się na względnej stabilności termodynamicznej wybranych izomerów WWA używanych do obliczania współczynników (Biache i in. 2014; Pohl, Kostecki 2020; Ren i in. 2021a; Santos i in. 2017). Większość z nich obejmuje pary WWA o tej samej masie molowej (izomery) i podobnych właściwościach fizykochemicznych zakładając, że powinny one podlegać podobnym procesom w środowisku, np. przekształceniom czy degradacji (Biache i in. 2014; Cecinato i in. 2014; Rombolà i in. 2018; Santos i in. 2017). Charakterystyczny stosunek współczynników jest powiązany z określonymi źródłami, np. spalanie biomasy, pożary, paliw kopalnych i różnych produktów przetwórstwa ropy naftowej, czy ruch drogowy (spaliny samochodowe). Są one niejako unikalnym identyfikatorem, swego rodzaju odciskiem palca, przez co dostarczają cennej informacji na temat źródeł tych związków w środowisku (Aichner i in. 2015; Cecinato i in. 2014; Dołęgowska i in. 2021; Famiyeh i in. 2021; Ravindra i in. 2008; Yunker i in. 2002; Zou i in. 2015). Mogą również stanowić źródło informacji na temat historycznych emisji WWA (Froger i in. 2021).

Zrozumienie pochodzenia WWA jest kluczowe w ocenie ryzyka zdrowotnego i środowiskowego (Pohl, Kostecki 2020; Ren i in. 2021a). Jak wspomniano w podrozdziale 3.1, WWA powstają głównie w procesie spalania. W procesach niskotemperaturowych np. spalanie drewna, zwykle powstają WWA o niskiej masie cząsteczkowej, a w procesach wysokotemperaturowych np. podczas spalania paliw (oleju napędowego i benzyny) w silnikach samochodowych, emitowane są związki WWA o wyższej masie cząsteczkowej. Co więcej, w wysokich temperaturach związki organiczne ulegają krakingowi do reaktywnych rodników, które reagują ze sobą i tworzą ciężkie, stabilne WWA (Tobiszewski, Namieśnik 2012; Ukalska-Jaruga i in. 2019). Najczęściej stosowane wskaźniki diagnostyczne, wraz z informacją wskazującą na źródło pochodzenia WWA zestawiono w tabeli 13.

Współczynniki diagnostyczne WWA są szeroko wykorzystane w wielu badaniach, jednak należy używać ich rozważnie, ze względu na nakładanie się źródeł pochodzenia WWA (Santos i in. 2017). Różnice w rozpuszczalności w wodzie i lotności między dwoma WWA o tej samej masie cząsteczkowej mogą być odpowiedzialne za szybszą transformację/degradację jednego z izomerów, co może mieć wpływ na wartość otrzymanego stosunku diagnostycznego (Biache i in. 2014; Brändli i in. 2008; Tobiszewski, Namieśnik 2012). Dlatego w celu dokładniejszego określenia pochodzenia WWA należy użyć więcej niż jednego współczynnika diagnostycznego i porównać uzyskane wyniki (Ravindra i in. 2008; Rombolà i in. 2018).

Tabela 13. Wskaźniki diagnostyczne WWA stosowane do oceny źródeł ich pochodzenia.

Wskaźnik WWA	Zakres wartości	Źródło pochodzenia	Literatura
Fl/(Fl+Pir)	<0,5	Spalanie benzyny	Chaber, Gworek 2020; Klimkowicz-Pawlas i in. 2017; Ravindra i in. 2008
	>0,5	Spalanie oleju napędowego	
Ant/(Ant+Fen)	<0,1	Ropa naftowa	Biache i in. 2014; De La Torre-Roche i in. 2009; Idowu i in. 2020; Liu i in. 2022; Pies i in. 2008; Plachá i in. 2009
	>0,1	Spalanie	
Fen/Ant	<10	Spalanie	Dołęgowska, Migaszewski 2011; Santos i in. 2017
	10-15	Źródła mieszane	
	>15	Ropa naftowa	
Fla/Pir	<1,0	Spalanie	Dołęgowska, Migaszewski 2011; Santos i in. 2017
	>1,0	Ropa naftowa	
Fen/(Fen+Ant)	<0,75	Emisje z pojazdów	Dołęgowska, Migaszewski 2011; Yunker i in. 2002
	0,75-0,98	Źródła mieszane	
	>0,98	Ropa naftowa	
BaA/(BaA+Chr)	<0,20	Ropa naftowa	Akyüz, Çabuk 2010; Biache i in. 2014; Dołęgowska i in. 2021; Klimkowicz-Pawlas i in. 2017; Liu i in. 2022; Łyszczarz i in. 2024a; Pilková i in. 2022; Yunker i in. 2002
	0,20-0,35	Źródła mieszane	
	>0,35	Spalanie	
IcdP/(IcdP+BghiP)	<0,20	Ropa naftowa	Biache i in. 2014; Chaber, Gworek 2020; Dołęgowska, Migaszewski 2011; Dołęgowska i in. 2021; Famiyeh i in. 2021; Klimkowicz-Pawlas i in. 2017; Liu i in. 2022; Łyszczarz i in. 2024a; Yunker i in. 2002; Wu i in. 2018
	0,20-0,50	Spalanie ropy naftowej	
	>0,50	Spalanie biomasy i węgla	
Fla/(Fla+Pir)	<0,40	Ropa naftowa	Biache i in. 2014; Chaber, Gworek 2020; De La Torre-Roche i in. 2009; Dołęgowska i in. 2021; Liu i in. 2022; Łyszczarz i in. 2024a; Pilková i in. 2022; Plachá i in. 2009; Santos i in. 2017; Yunker i in. 2002; Wu i in. 2018
	0,40-0,50	Spalanie ciekłych paliw kopalnych	
	>0,50	Spalanie biomasy i węgla	
(3+4-pierścieniowe)/suma WWA	<0,7	Spalanie węgla	Dołęgowska, Migaszewski 2011; Migaszewski i in. 2009
	>0,9	Spalanie drewna	

Rozdział 5. Wyniki

5.1. pH i przewodność elektrolityczna właściwa

Wartości pH i przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) wodnych ekstraktów z gleb zestawiono w tabeli 14. Najniższe wartości pH otrzymano dla próbek z podpoziomu Ofh (średnia 4,8±0,9, zakres 3,3-7,0), a najwyższe dla poziomu AE (średnia 5,4±0,6, zakres 4,2-6,5). Dla próbek z poziomu A pH wahało się w zakresie 3,1-7,2, z wartością średnią 5,2±1,1. Uwzględniając badany obszar oraz (pod)poziom glebowy, najniższe pH otrzymano dla próbek z poziomów A/AE pobranych z obszarów badawczych 4 i 5. W przypadku podpoziomu Ofh najniższe średnie wartości otrzymano w próbkach pobranych z obszaru 5, a najwyższe z obszaru 2 (tabela 14). Zgodnie z przewidywaniami, najwyższe wartości przewodności elektrolitycznej właściwej otrzymano w próbkach z podpoziomu Ofh (średnia 420±193 µS/cm, zakres 139-981 µS/cm). W poziomach A i AE wartości te wyniosły odpowiednio: poziom A – średnia 221±76,2 µS/cm, zakres 108-421 µS/cm; poziom AE – średnia 107±43,6 µS/cm, zakres 37,1-231 µS/cm. Wartości pH i PEW dla próbek pobranych z poszczególnych obszarów i (pod)poziomów glebowych zestawiono w tabeli 14 oraz w tabelach A2, A5, A8, A11, A14 stanowiących aneks do niniejszej pracy.

Tabela 14. Średnie wartości pH i PEW oraz ich zakresy w poszczególnych (pod)poziomach glebowych.

(Pod)poziom		**1** n_{Ofh}**=20;** n_A**=4** n_{AE}**=16**	**2** n_{Ofh}**=20;** n_A**=9;** n_{AE}**=11**	**3** n_{Ofh}**=5;** n_A**=1;** n_{AE}**=4**	**4** n_{Ofh}**=15;** n_A**=15**	**5** n_{Ofh}**=5;** n_{AE}**=5**
				pH		
Ofh	Zakres	3,5-6,4	4,0-7,0	4,1-5,2	3,3-5,9	3,5-4,2
	Średnia±σ	4,8±0,98	5,2±0,99	4,6±0,41	4,6±0,73	3,8±0,31
A	Zakres	5,0-6,5	4,6-7,2	4,8	3,1-5,1	-
	Średnia±σ	5,8±0,60	6,3±0,78	-	4,3±0,65	-
AE	Zakres	5,4-6,3	5,0-6,5	4,3-5,7	-	4,2-4,7
	Średnia±σ	5,7±0,24	5,6±0,48	4,9±0,57	-	4,5±0,21
				PEW [µS/cm]		
Ofh	Zakres	183-981	173-848	138-569	324-621	361-596
	Średnia±σ	465±252	360±189	322±180	463±103	449±88,1
A	Zakres	139-223	107-421	152	127-356	-
	Średnia±σ	171±39,7	205±98,6	-	249±60,5	-
AE	Zakres	37,1-159	83,6-177	97,8-231	-	71,1-107
	Średnia±σ	84,2±37,2	132±34,3	151±56,7	-	92,1±13,3

n – liczba próbek z określonego (pod)poziomu glebowego

5.2. Materia organiczna, C i N

Zawartość glebowej materii organicznej (SOM), węgla i azotu całkowitego w badanych próbkach oznaczono metodami Weight Loss on Ignition (LOI 360°C) i z wykorzystaniem analizy elementarnej. Otrzymane wyniki, w postaci wartości średnich i zakresów przedstawiono w tabeli 15, a szczegółowe wyniki umieszczono w tabelach A2, A5, A8, A11, A14 stanowiących aneks do niniejszej pracy. Podpoziom Ofh charakteryzował się najwyższą średnią zawartością materii organicznej (58,3±15,3%, zakres 28,2-83,4%), C (33,3±7,25%, zakres 18,3-47,0%) i N (1,16±0,49%, zakres 0,53-2,86%). Najniższe średnie wartości zawartości materii organicznej, C i N odnotowano w poziomie AE (SOM: 4,08±2,14%, zakres 0,77-8,72%; C: 3,18±1,60%, zakres 1,10-6,37%; N: 0,11±0,05%, zakres 0,04-0,25%) (tabela 15 oraz szczegółowe wyniki w tabelach A2, A5, A8, A11, A14). W przypadku poziomu A średnie wartości wyniosły odpowiednio – SOM (20,6±13,5%, zakres 4,34-51,3%), C (12,5±7,58%, zakres 2,58-29,6%) i N (0,51±0,38%, zakres 0,11-1,37%).

Tabela 15. Średnie wartości SOM, C i N oraz ich zakresy w poszczególnych (pod)poziomach glebowych.

(Pod)poziom [n]		**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
				SOM [%]		
Ofh	Zakres	32,0-80,7	28,2-83,4	37,5-73,6	59,2-83,2	50,0-74,8
	Średnia±σ	54,9±14,9	51,0±15,6	55,5±14,3	71,5±7,08	64,8±9,74
A	Zakres	8,13-18,7	4,34-34,1	7,8	7,84-51,3	-
	Średnia±σ	15,7±4,80	12,3±9,05	-	27,8±14,0	-
AE	Zakres	1,11-8,08	1,67-5,57	2,38-8,71	-	1,31-6,05
	Średnia±σ	4,09±2,51	3,80±1,37	5,41±2,63	-	3,77±1,85
				C [%]		
Ofh	Zakres	18,3-43,6	19,4-44,1	24,8-40,2	34,6-47,0	29,0-41,8
	Średnia±σ	31,4±7,58	30,0±7,12	32,5±5,7	39,4±3,43	36,8±5,13
A	Zakres	6,55-12,3	2,58-19,7	5,64	2,48-29,6	-
	Średnia±σ	9,98±2,46	7,37±5,17	-	15,9±8,43	-
AE	Zakres	1,10-6,37	1,14-4,41	1,63-6,36	-	1,11-5,46
	Średnia±σ	3,36±1,89	2,71±0,98	3,90±1,96	-	3,05±1,59
				N [%]		
Ofh	Zakres	0,53-1,28	0,55-1,56	0,64-1,45	1,43-2,86	0,77-1,16
	Średnia±σ	0,88±0,22	0,97±0,30	0,98±0,33	1,89±0,37	1,02±0,18
A	Zakres	0,20-0,53	0,11-0,59	0,19	0,12-1,37	-
	Średnia±σ	0,36±0,13	0,26±0,17	-	0,72±0,42	-
AE	Zakres	0,04-0,25	0,05-0,14	0,06-0,21	-	0,04-0,15
	Średnia±σ	0,11±0,06	0,09±0,03	0,14±0,07	-	0,10±0,04

n – liczba próbek z określonego (pod)poziomu glebowego, *vide* tabela 14

5.3. CEC i grupy funkcyjne

Wśród badanych (pod)poziomów glebowych, podpoziom Ofh wyróżniał się najwyższą średnią wartością CEC wynoszącą 84,1±13,9 cmol+/kg, mieszczącą się w zakresie od 67,4 do 125 cmol+/kg. W poziomie AE otrzymane wartości były około dziesięciokrotnie niższe i wahały się od 5,01 do 15,5 cmol+/kg (średnia 8,43±2,85 cmol+/kg). Średnia wartość CEC dla próbek z poziomu A wyniosła 21,2±5,5 cmol+/kg (tabela 16 oraz szczegółowe wyniki w tabelach A2, A5, A8, A11, A14 stanowiących aneks do niniejszej pracy).

Tabela 16. Średnie wartości CEC oraz ich zakresy w poszczególnych (pod)poziomach glebowych.

(Pod)poziom [n]		**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
				[cmol+/kg]		
Ofh	Zakres	68,8-125	67,4-120	72,1-97,5	73,6-85,1	75,1-77,0
	Średnia±σ	89,8±16,6	86,5±15,7	80,1±10,6	77,4±3,38	76,4±0,783
A	Zakres	17,5-34,7	16,6-32,6	20,3	13,3-25,7	-
	Średnia±σ	25,2±8,01	22,8±6,64	-	19,3±3,44	-
AE	Zakres	5,01-15,5	5,88-14,1	5,85-13,5	-	5,39-7,73
	Średnia±σ	8,66±3,24	8,85±2,51	8,95±3,37	-	6,38±0,965

n – liczba próbek z określonego (pod)poziomu glebowego, *vide* tabela 14

Za pomocą metody Boehma potwierdzono w próbkach gleb z poszczególnych (pod)poziomów obecność grup zasadowych, karboksylowych, laktonowych oraz fenolowych (tabela 17 oraz tabela A17). Grupy laktonowe i fenolowe dominowały wśród oznaczonych grup funkcyjnych, nie stwierdzono natomiast obecności grup karbonylowych. Najwyższe wartości, bez względu na rodzaj oznaczanej grupy, otrzymano dla próbek z podpoziomu Ofh.

Tabela 17. Średnie wartości tlenowych grup funkcyjnych oraz ich zakresy w poszczególnych (pod)poziomach glebowych.

(Pod)poziom		**Grupy zasadowe**	**Grupy karboksylowe**	**Grupy laktonowe**	**Grupy fenolowe**
			[µmol/g]		
Ofh	Zakres	0,281-1,41	0,094-0,688	1,03-2,90	0,672-2,69
	Średnia±σ	0,713±0,345	0,366±0,185	1,63±0,652	1,60±0,575
A	Zakres	0,063-1,00	<LOD-0,813	0,703-1,69	0,688-2,44
	Średnia±σ	0,406±0,341	0,263±0,316	1,08±0,371	1,24±0,645
AE	Zakres	0,094-0,250	<LOD-0,094	0,500-0,703	0,547-1,06
	Średnia±σ	0,188 ±0,077	- *	0,605±0,097	0,777±0,242

* Tylko jedna próbka powyżej LOD

5.4. Pierwiastki główne i śladowe

Spośród oznaczanych pierwiastków największe stężenia otrzymano dla Cd, S, Ca, Mn i Zn w próbkach z podpoziomu Ofh. Wartości średnie wyniosły odpowiednio: Cd 1,41 mg/kg (Ofh), 0,694 mg/kg (A), 0,255 mg/kg (AE); S 2026 mg/kg (Ofh), 1018 mg/kg (A), 547 mg/kg (AE); Ca 23810 mg/kg (Ofh), 6790 mg/kg (A), 4617 mg/kg (AE); Mn 1734 mg/kg (Ofh), 503 mg/kg (A), 133 mg/kg (AE); Zn 144 mg/kg (Ofh), 83,5 mg/kg (A), 43,0 mg/kg (AE). Podobne wyniki, z wyjątkiem próbek pobranych z obszaru 4, otrzymano dla Hg. W przypadku Pb najwyższe średnie zawartości w podpoziomie Ofh otrzymano tylko w próbkach z obszaru nr 5 (tabela 18), w próbkach z obszaru nr 4 zawartości te były niższe niż w poziomie A, natomiast z obszaru nr 3 porównywalne między badanymi (pod)poziomami (tabela 18). Natomiast dla próbek z obszarów 1 i 2 zawartość Pb w podpoziomie Ofh była niższa niż w poziomie A, ale wyższa niż w poziomie AE (tabela 18). W przypadku Fe najwyższe średnie zawartości odnotowano w próbkach z poziomu A (9126±6794 mg/kg), natomiast najniższe z poziomu AE (2445±1526 mg/kg). Największą różnicę między zawartością tego pierwiastka w badanych (pod)poziomach otrzymano w próbkach z obszaru nr 4 (Ofh: 9227 mg/kg; A: 13440 mg/kg). Natomiast w próbkach z obszarów nr 1 i 2 zawartości Fe w podpoziomie Ofh były porównywalne z poziomem A, ale wyższe niż w AE: obszar nr 1 – 3785 mg/kg (Ofh), 3560 mg/kg (A), 2504 mg/kg (AE); obszar nr 2 – 3526 mg/kg (Ofh), 4351 mg/kg (A), 2065 mg/kg (AE). Natomiast w próbkach z obszarów 3 i 5 najwyższe stężenia uzyskano dla podpoziomu Ofh (tabela 18). K i Ti to jedyne pierwiastki, które dominowały w niższych poziomach glebowych (wartości średnie – K: 4259 mg/kg (Ofh), 7816 mg/kg (A), 6474 mg/kg (AE); Ti: 1325 mg/kg (Ofh), 3185 mg/kg (A), 1681 mg/kg (AE)). Najwyższymi zawartościami K (8254 mg/kg) cechowały się próbki z poziomu A pobrane z obszaru nr 4, a najniższymi z podpoziomu Ofh z obszaru nr 3 (3898 mg/kg). Najwyższe stężenie Ti zanotowano w próbkach z poziomu A (3717 mg/kg) z obszaru nr 2, a najniższe w próbkach z podpoziomu Ofh (1108 mg/kg) z obszaru nr 3. Natomiast dla Cu, Ba i Cr uzyskane wartości były poniżej granic wykrywalności. Szczegółowe wyniki zamieszczono również w tabelach A2, A5, A8, A11, A14 stanowiących aneks do niniejszej pracy.

Tabela 18. Średnie wartości pierwiastków głównych i śladowych oraz ich zakresy w poszczególnych (pod)poziomach glebowych.

(Pod)poziom [n]		1	2	3	4	5
				Cd [mg/kg]		
Ofh	Zakres	0,450-2,10	0,618-5,31	0,519-2,07	0,529-3,35	0,397-1,60
	Średnia±σ	0,992±0,442	1,82±1,29	1,29±0,629	1,68±0,754	0,767±0,480
A	Zakres	0,411-1,72	0,315-2,24	1,26	0,161-0,805	-
	Średnia±σ	0,860±0,584	1,06±0,661	-	0,392±0,179	-
AE	Zakres	0,069-0,590	0,167-0,670	0,086-0,525	-	0,030-0,144
	Średnia±σ	0,236±0,147	0,334±0,136	0,300±0,218	-	0,105±0,047
				Hg [mg/kg]		
Ofh	Zakres	0,118-0,289	0,069-0,309	0,152-0,264	0,143-0,593	0,211-0,325
	Średnia±σ	0,178±0,044	0,164±0,055	0,189±0,045	0,382±0,128	0,245±0,046
A	Zakres	0,120-0,170	0,053-0,248	0,111	0,115-0,715	-
	Średnia±σ	0,140±0,022	0,120±0,065	-	0,402±0,177	-
AE	Zakres	0,017-0,090	0,028-0,080	0,023-0,102	-	0,039-0,097
	Średnia±σ	0,051±0,023	0,053±0,015	0,060±0,037	-	0,069±0,022
				Pb [mg/kg]		
Ofh	Zakres	30,9-82,1	27,6-178	34,7-99,8	17,1-146	34,8-84,9
	Średnia±σ	51,0±15,5	68,0±35,3	56,3±29,7	87,3±36,9	47,4±21,3
A	Zakres	40,9-81,8	47,8-251	228	73,3-220	-
	Średnia±σ	57,3±17,3	102±63,2	-	146±51,1	-
AE	Zakres	12,2-51,9	26,3-84,4	32,9-94,9	-	16,9-52,0
	Średnia±σ	30,0±11,7	54,4±17,5	57,4±28,3	-	34,5±13,1
				S [mg/kg]		
Ofh	Zakres	1010-3190	1260-2870	1780-2550	1410-2900	1860-2280
	Średnia±σ	1906±449	2114±510	2112±335	2040±550	2020±169
A	Zakres	570-1120	530-1670	630	240-2300	-
	Średnia±σ	903±261	968±392	-	1100±620	-
AE	Zakres	<LOD-1110	290-770	480-1030	-	310-780
	Średnia±σ	448±291*	568±165	736±228	-	554±221
				K [mg/kg]		
Ofh	Zakres	2340-5330	2840-8380	3130-4540	1002-6716	4010-5130
	Średnia±σ	4026±841	4718±1560	3898±520	3969±1515	4594±410

(Pod)poziom [n]		1	2	3	4	5
A	Zakres	4270-6320	4920-14600	8630	4346-12270	-
	Średnia±σ	5298±863	8113±3001	-	8254±2337	-
AE	Zakres	4940-7610	4350-7740	5710-7600	-	5400-9640
	Średnia±σ	6346±709	6116±1088	6677±808	-	7512±1728
				Ca [mg/kg]		
Ofh	Zakres	12320-74800	10460-61940	16760-35510	2443-18770	14300-18940
	Średnia±σ	31372±16892	27146±15686	27422±7398	10586±4902	16276±2306
A	Zakres	6620-20660	5360-27330	7750	887-3280	-
	Średnia±σ	12918±7302	12484±6747	-	1677±709	-
AE	Zakres	920-18110	1610-11180	1430-9270	-	1100-2660
	Średnia±σ	4966±4184	5188±2582	4790±3482	-	2104±644
				Ti [mg/kg]		
Ofh	Zakres	750-2350	820-3880	660-1440	366-2340	980-1580
	Średnia±σ	1173±463	1552±723	1108±345	1341±467	1194±241
A	Zakres	1240-2700	2000-5580	3470	1798-4420	-
	Średnia±σ	1933±691	3717±1153	-	3181±869	-
AE	Zakres	810-3700	890-3610	1000-2210	-	690-3070
	Średnia±σ	1497±748	1945±807	1503±516	-	1834±890
				Mn [mg/kg]		
Ofh	Zakres	<LOD-1200	<LOD-1720	<LOD-580	300-11796	150-1990
	Średnia±σ	303±294	162±589	380±134	4439±4948	900±909
A	Zakres	<LOD-1000	<LOD-1710	360	50,0-1574	-
	Średnia±σ	620±537*	488±551*	-	507±495	-
AE	Zakres	<LOD-220	<LOD-290	<LOD-250	-	<LOD-170
	Średnia±σ	114±48,5*	155±68,5*	133±101*	-	-**
				Fe [mg/kg]		
Ofh	Zakres	2360-6990	1860-5170	2090-4270	3330-29824	2610-5070
	Średnia±σ	3785±1270	3526±928	3088±787	9227±6455	3530±936
A	Zakres	1510-5680	2400-8510	9650	3440-25867	-
	Średnia±σ	3560±1787	4351±2021	-	13440±6769	-
AE	Zakres	1080-9590	740-3680	2500-3540	-	1400-4300
	Średnia±σ	2504±2102	2065±866	2893±450	-	2734±1035

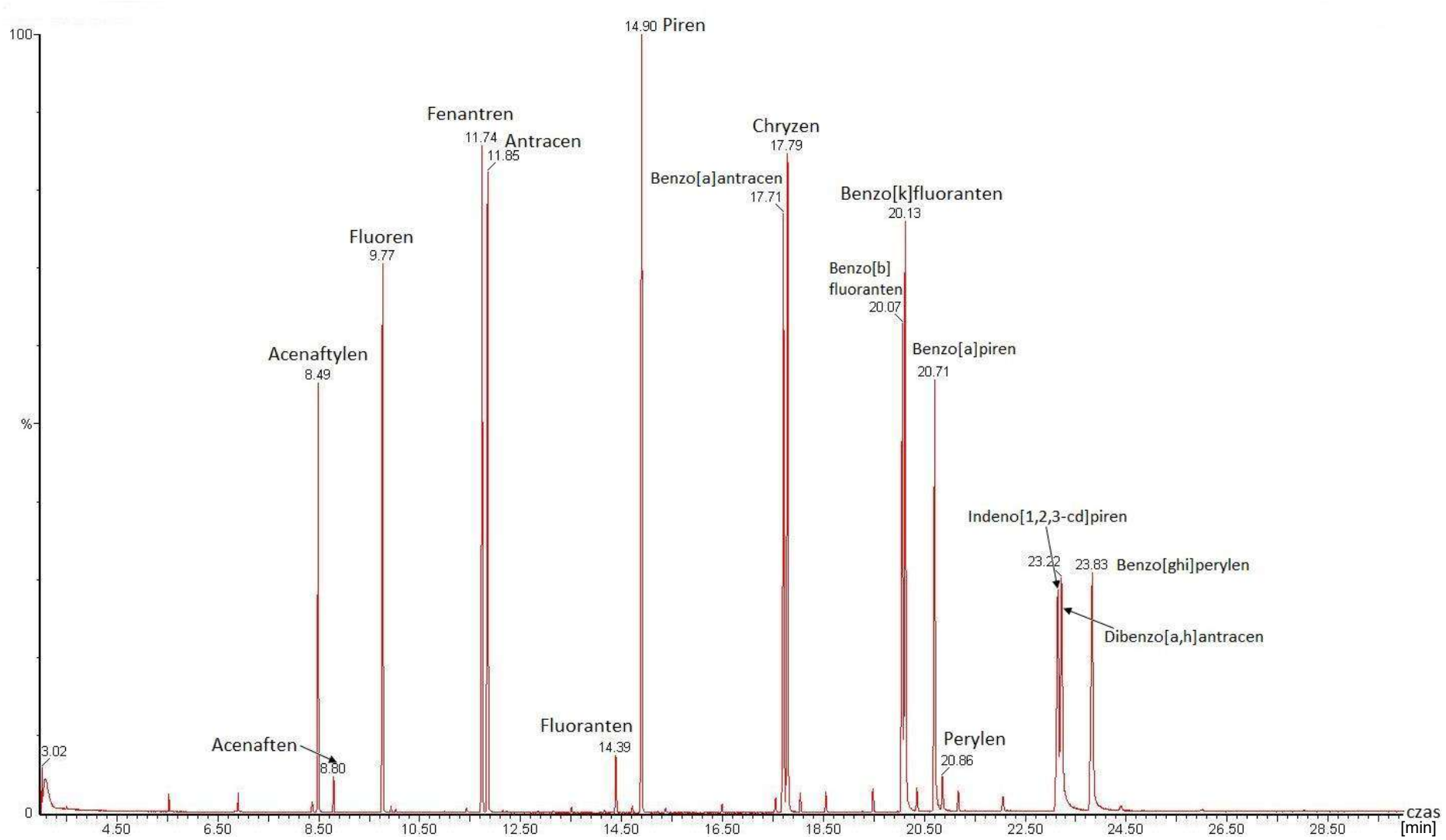
(Pod)poziom [n]		1	2	3	4	5
				Zn [mg/kg]		
Ofh	Zakres	70-220	70-430	60-210	98-230	90-170
	Średnia±σ	128±41,4	162±85,4	132±53,1	155±46,6	122±31,1
A	Zakres	40-150	40-230	120	30-106	-
	Średnia±σ	77,5±49,9	110±66,9	-	66,8±23,8	-
AE	Zakres	10-80	40-80	20-70	-	10-30
	Średnia±σ	38,8±22,8	55,5±15,7	52,5±23,6	-	24±8,94

n – liczba próbek z określonego (pod)poziomu glebowego, *vide* tabela 14; *obliczone dla wyników powyżej LOD; **tylko jeden wynik powyżej LOD

5.5. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Średnie zawartości 16 WWA oznaczonych w pobranych próbkach gleb zamieszczono w tabeli 19. Natomiast na rycinie 10 przedstawiono przykładowy chromatogram wzorca metanolowego o stężeniu 10 µg/ml 16 WWA oznaczonych metodą GC-MS. Otrzymane wyniki pogrupowano również względem ilości pierścieni w cząsteczce, na 3-, 4-, 5- i 6-pierścieniowe WWA, a także przedstawiono jako całkowite sumy WWA. Wyniki uzyskane dla poszczególnych próbek zebrano w tabelach A3, A4, A6, A7, A9, A10, A12, A13, A15, A16 załączonych w postaci aneksu do niniejszej rozprawy.

Najwyższe średnie zawartości poszczególnych WWA otrzymano w próbkach z podpoziomu Ofh, a najniższe z poziomu AE. Tylko w przypadku fluorantenu, pirenu i benzo[b]fluorantenu wyższe niż w podpoziomie Ofh wyniki uzyskano w próbkach z poziomu A (fluoranten: Ofh 163±67,7 µg/kg, A 170±4,40 µg/kg; piren: Ofh 123±50,6 µg/kg, A 125±141 µg/kg; benzo[b]fluoranten: Ofh 184±82,0 µg/kg, A 255±330 µg/kg). Sumy stężeń 16 WWA mieściły się w przedziale od 24,2 do 3632 µg/kg, ze średnią wartością wynoszącą 1050±870 µg/kg. Najwyższe średnie stężenia odnotowano w podpoziomie Ofh w czterech z pięciu obszarów badawczych. Wyjątek stanowią wyniki dla próbek z poziomu A z obszaru nr 4, dla których wartość średnia była dwa razy wyższa od tej otrzymanej dla próbek z podpoziomu Ofh, odpowiednio: A – 2032±853 µg/kg, Ofh – 1216±576 µg/kg (tabela 19). Lekkie WWA (3-, 4-pierścienowe) dominowały w podpoziomie Ofh, gdzie wartości średnie były do 15 razy wyższe niż w poziomie A/AE, z wyjątkiem próbek z obszaru nr 4 (Ofh 716 µg/kg, A 1131 µg/kg). Podobne wyniki uzyskano dla ciężkich WWA (5- i 6-pierścieniowych) (tabela 19).



Ryc. 10. Przykładowy chromatogram 16 WWA uzyskany metodą GC-MS.

Tabela 19. Średnie wartości WWA oraz ich zakresy w poszczególnych (pod)poziomach glebowych.

(Pod)poziom [n]		1	2	3	4	5
				acenaftylen [µg/kg]		
Ofh	Zakres	<LOD-8,37	<LOD-5,77	5,63-9,55	1,95-14,9	6,53-8,06
	Średnia±σ	3,28±1,75*	3,54±0,84*	6,94±1,74	4,52±3,32	7,31±0,64
A	Zakres	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD-13,6	-
	Średnia±σ	-	-	-	4,49±3,80*	-
AE	Zakres	<LOD	<LOD	<LOD-1,70**	-	<LOD
	Średnia±σ	-	-	-	-	-
				acenaften [µg/kg]		
Ofh	Zakres	5,30-36,0	<LOD-48,9	30,2-51,3	8,77-44,7	32,6-40,3
	Średnia±σ	14,1±9,10	29,6±8,68*	37,3±9,33	15,0±9,04	36,5±3,19
A	Zakres	<LOD-18,3	<LOD-18,3	<LOD	<LOD-40,7	-
	Średnia±σ	13,5±4,61*	11,3±4,67*	-	14,7±10,9*	-
AE	Zakres	<LOD-16,3	<LOD-16,3	<LOD-3,10	-	<LOD-4,03
	Średnia±σ	10,5±3,80*	10,7±3,50*	2,43±0,58*	-	3,98±0,07*
				fluoren [µg/kg]		
Ofh	Zakres	7,15-29,5	9,36-47,3	17,3-29,3	4,56-17,9	28,2-47,8
	Średnia±σ	15,0±6,69	31,2±10,7	21,3±5,33	10,2±4,75	34,7±8,69
A	Zakres	<LOD-2,93	<LOD-6,16	<LOD	5,10-25,4	-
	Średnia±σ	-	4,02±1,85*	-	11,3±5,87	-
AE	Zakres	<LOD-8,07	<LOD-8,07	<LOD-2,23	-	<LOD-1,70
	Średnia±σ	6,18±2,02*	6,98±1,58*	1,75±0,42*	-	-
				fenantren [µg/kg]		
Ofh	Zakres	169-494	179-473	260-516	28,75-134	204-353
	Średnia±σ	307±74,2	313±68,7	370±99,1	74,4±29,1	249±59,3
A	Zakres	<LOD-28,9	<LOD-51,5	40,3	33,6-305	-
	Średnia±σ	26,7±3,08*	31,3±12,8*	-	116±68,6	-
AE	Zakres	<LOD-62,5	<LOD-62,5	15,3-77,5	-	26,9-50,2
	Średnia±σ	36,8±12,0*	38,2±10,8*	45,5±27,2	-	38,0±9,34
				antracen [µg/kg]		
Ofh	Zakres	7,33-30,5	5,28-28,4	17,1-26,5	<LOD-16,4	17,4-30,0
	Średnia±σ	15,3±6,46	12,8±5,35	20,5±3,87	7,67±4,66*	24,3±4,57

(Pod)poziom [n]		1	2	3	4	5
A	Zakres	2,78-3,25	<LOD-3,33	3,34	5,15-18,2	-
	Średnia±σ	2,95±0,22	2,90±0,32*	-	9,63±3,40	-
AE	Zakres	<LOD-3,39	<LOD-3,39	4,04-6,69	-	4,57-6,34
	Średnia±σ	2,80±0,36*	2,78±0,34*	4,94±1,19	-	5,44±0,83
				fluoranten [µg/kg]		
Ofh	Zakres	79,6-229	50,6-202	153-251	85,8-507	151-245
	Średnia±σ	152±48,8	138±41,0	192±39,9	192±109	200±36,0
A	Zakres	5,09-6,30	4,04-6,64	6,32	68,4-534	-
	Średnia±σ	5,56±0,58	5,18±0,88	-	323±144	-
AE	Zakres	<LOD-7,45	<LOD-7,45	6,45-14,9	-	10,6-25,9
	Średnia±σ	4,78±1,13*	4,73±1,25*	9,92±3,57	-	21,2±6,20
				piren [µg/kg]		
Ofh	Zakres	50,3-191	38,5-190	114-207	60,8-359	125-175
	Średnia±σ	107±43,5	112±32,3	151±36,0	138±76,4	153±19,5
A	Zakres	4,07-5,31	3,10-5,31	5,06	50,0-460	-
	Średnia±σ	4,49±0,59	4,11±0,77	-	238±107	-
AE	Zakres	<LOD-5,99	<LOD-5,99	4,99-12,1	-	4,33-10,8
	Średnia±σ	3,78±0,94*	3,77±1,07*	7,93±3,01	-	8,81±2,62
				benzo[a]antracen [µg/kg]		
Ofh	Zakres	52,5-159	54,2-166	87,3-123	42,3-228	96,1-137
	Średnia±σ	88,9±30,3	93,6±26,1	103±16,1	92,2±45,5	112±19,1
A	Zakres	<LOD-5,60	3,98-5,85	5,13	32,1-235	-
	Średnia±σ	4,94±0,61*	4,72±0,63	-	126±51,4	-
AE	Zakres	<LOD-5,85	<LOD-5,57	5,08-9,65	-	4,98-8,85
	Średnia±σ	4,56±0,57*	4,52±0,51	6,99±1,92	-	7,22±1,58
				chryzen [µg/kg]		
Ofh	Zakres	111-411	122-231	168-235	70,0-330	140-195
	Średnia±σ	187±78,8	176±27,4	204±27,2	182±68,3	167±22,3
A	Zakres	<LOD-7,48	5,50-7,99	7,05	85,4-482	-
	Średnia±σ	6,83±0,71*	6,52±0,82	-	288±119	-
AE	Zakres	<LOD-7,99	<LOD-7,40	7,12-13,3	-	6,43-12,8
	Średnia±σ	6,19±0,72*	6,07±0,61*	9,80±2,61	-	9,78±2,51

(Pod)poziom [n]		1	2	3	4	5
				benzo[b]fluoranten [µg/kg]		
Ofh	Zakres	98,9-258	74,8-173	210-346	37,7-504	187-241
	Średnia±σ	166±48,6	139±24,3	260±55,9	233±132	209±20,4
A	Zakres	6,71-14,6	<LOD-15,9	10,3	105-1318	-
	Średnia±σ	11,4±3,74	12,1±2,79*	-	482±321	-
AE	Zakres	<LOD-15,9	<LOD-15,1	12,3-24,0	-	11,1-37,0
	Średnia±σ	11,4±3,00*	10,3±3,51*	16,2±5,39	-	22,6±10,0
				benzo[k]fluoranten [µg/kg]		
Ofh	Zakres	36,6-116	30,3-86,1	49,0-152	17,1-175	54,7-145
	Średnia±σ	76,7±25,8	63,4±18,1	100±37,5	75,0±50,1	89,5±40,0
A	Zakres	<LOD-4,42	<LOD-6,89	3,38	<LOD-191	-
	Średnia±σ	4,19±0,34*	4,98±1,20*	-	89,2±64,0*	-
AE	Zakres	<LOD-6,89	<LOD-5,90	6,03-14,5	-	4,53-19,0
	Średnia±σ	5,28±1,22*	4,65±1,18*	8,92±3,82	-	11,9±6,21
				benzo[a]piren [µg/kg]		
Ofh	Zakres	69,0-163	89,4-368	92,3-160	30,1-229	93,2-122
	Średnia±σ	114±28,4	157±69,4	118±25,3	116±55,9	105±11,5
A	Zakres	12,0-28,8	<LOD-28,8	18,5	16,3-224	-
	Średnia±σ	22,8±7,63	22,9±5,23*	-	141±59,1	-
AE	Zakres	<LOD-27,4	<LOD-24,4	15,8-19,4	-	20,3-43,9
	Średnia±σ	20,0±4,94*	17,6±5,33*	17,6±1,70	-	29,1±9,74
				perylen [µg/kg]		
Ofh	Zakres	10,7-82,0	3,19-67,8	36,6-52,6	5,85-29,8	38,3-65,0
	Średnia±σ	27,2±15,7	20,2±17,0	44,0±6,85	13,3±6,29	47,1±10,7
A	Zakres	<LOD-5,23	<LOD-3,51	2,08	<LOD-27,1	-
	Średnia±σ	3,56±1,47*	3,07±0,47*	-	12,7±8,28*	-
AE	Zakres	<LOD-5,66	<LOD-5,66	4,23-6,69	-	1,33-12,2
	Średnia±σ	3,65±0,84*	3,87±1,02*	5,53±1,08	-	6,59±3,89
				dibenzo[a,h]antracen [µg/kg]		
Ofh	Zakres	17,5-65,2	10,1-43,4	16,3-50,7	<LOD-276	18,2-48,2
	Średnia±σ	33,2±14,0	24,6±9,39	33,4±12,5	44,3±84,3*	29,8±13,3
A	Zakres	<LOD-2,21	<LOD-3,44	1,69	<LOD-159	-
	Średnia±σ	1,76±0,75*	2,37±0,81*	-	43,8±49,3*	-

(Pod)poziom [n]		1	2	3	4	5
AE	Zakres	<LOD-3,44	<LOD-2,95	3,02-7,26	-	2,27-9,49
	Średnia±σ	2,64±0,61*	2,49±0,62*	4,46±1,91	-	5,92±3,10
				indeno[1,2,3-c,d]piren [µg/kg]		
Ofh	Zakres	76,8-184	107-368	111-192	<LOD-204	99,8-126
	Średnia±σ	130±35,0	190±76,5	140±30,9	14,4±52,5*	114±9,78
A	Zakres	4,01-9,60	<LOD-9,60	33,4±12,5	<LOD-286	-
	Średnia±σ	7,59±2,54	7,75±1,63*	-	78,5±82,4*	-
AE	Zakres	<LOD-10,1	<LOD-8,11	5,28-6,46	-	6,77-15,6
	Średnia±σ	6,87±1,88*	5,92±1,73*	5,87±0,57	-	10,0±3,65
				benzo[g,h,i]perylen [µg/kg]		
Ofh	Zakres	78,7-172	91,9-232	94,2-148	<LOD-65,2	84,9-117
	Średnia±σ	122±32,1	161±57,2	119±19,3	-	105±12,0
A	Zakres	4,13-10,1	<LOD-10,2	7,13	<LOD-166	-
	Średnia±σ	7,63±2,53	8,12±1,59*	-	53,6±51,8*	-
AE	Zakres	<LOD-10,1	<LOD-8,06	5,09-6,76	-	6,81-15,9
	Średnia±σ	7,14±1,91*	6,30±1,45*	6,08±0,72	-	10,6±3,74
				3-pierśc. WWA [µg/kg]		
Ofh	Zakres	188-551	236-584	336-595	56,6-178	311-451
	Średnia±σ	353±82,3	383±79,9	456±104	112±34,4	352±56,5
A	Zakres	2,79-45,2	15,6-60,8	43,6	60,8-356	-
	Średnia±σ	27,2±19,2	34,5±17,7	-	156±72,9	-
AE	Zakres	6,94-89,6	2,79-89,6	25,1-89,5	-	33,2-61,1
	Średnia±σ	42,9±21,9	44,1±24,7	54,0±27,7	-	45,4±11,4
				4-pierśc. WWA [µg/kg]		
Ofh	Zakres	296-990	304-723	522-811	259-1424	567-722
	Średnia±σ	535±194	519±110	650±109	604±289	632±63,5
A	Zakres	9,19-24,7	16,6-25,7	23,6	236-1712	-
	Średnia±σ	18,9±6,79	20,5±3,07	-	975±413	-
AE	Zakres	<LOD-26,4	<LOD-26,4	23,6-50,0	-	26,4-58,0
	Średnia±σ	18,7±3,87*	17,0±5,02*	34,6±11,1	-	47,0±12,5
				5-pierśc. WWA [µg/kg]		
Ofh	Zakres	252-646	262-609	490-640	161-1060	405-555
	Średnia±σ	417±117	405±98,6	555±72,1	482±227	480±61,9

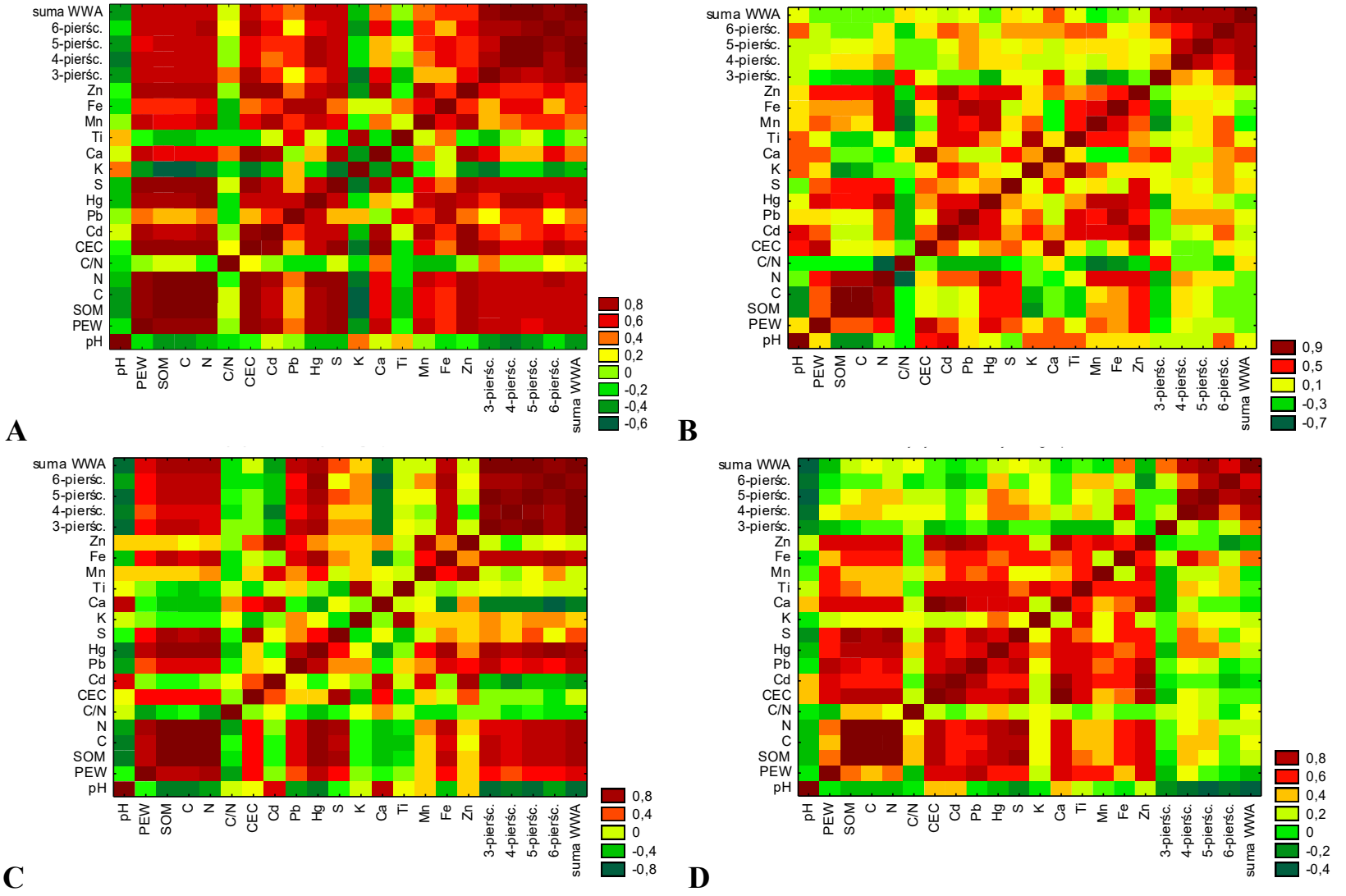
(Pod)poziom [n]		1	2	3	4	5
A	Zakres	24,0-50,7	<LOD-54,7	36,0	174-1511	-
	Średnia±σ	41,3±11,9	43,8±7,37*	-	769±353	-
AE	Zakres	<LOD-54,7	<LOD-45,7	46,1-62,2	-	53,6-110
	Średnia±σ	27,3±19,2*	19,6±17,6*	52,8±7,33	-	76,0±21,8
6-pierśc. WWA [µg/kg]						
Ofh	Zakres	156-350	199-599	205-340	<LOD-269	185-243
	Średnia±σ	251±66,4	351±131	259±49,5	18,7±69,3*	218±21,4
A	Zakres	8,14-19,7	<LOD-19,4	14,3	<LOD-452	-
	Średnia±σ	15,2±5,05	15,9±3,18*	-	132±134*	-
AE	Zakres	<LOD-20,3	<LOD-16,2	10,4-13,2	-	13,6-31,5
	Średnia±σ	14,0±3,74*	12,2±3,17*	12,0±1,26	-	20,6±7,37
ΣWWA [µg/kg]						
Ofh	Zakres	984-2324	1150-2146	1731-2305	773-2917	1566-1907
	Średnia±σ	1557±403	1658±301	1921±242	1216±576	1682±134
A	Zakres	44,1-131	44,9-154	117	471-3632	-
	Średnia±σ	103±40,7	108±33,1	-	2032±853	-
AE	Zakres	24,2-168	24,2-167	123-215	-	155-239
	Średnia±σ	91,1±41,4	81,3±42,8	153±41,9	-	189±38,1

n – liczba próbek z określonego (pod)poziomu glebowego, *vide* tabela 14; *obliczone dla wyników powyżej LOD; **tylko jeden wynik powyżej LOD

Rozdział 6. Dyskusja

Podpoziom Ofh, ze względu na swoją strukturę, skład chemiczny oraz właściwości jest miejscem, w którym zachodzą procesy intensywnego kompleksowania i sorpcji. Procesy te zależą od wielu czynników, w tym m.in. od pH, zawartości glebowej materii organicznej, stopnia rozkładu materii organicznej, a także obecności frakcji mineralnej. W niniejszej pracy zbadano właściwości podpoziomu Ofh jako potencjalnego geoindykatora gleb klimatu umiarkowanego względem wybranych pierwiastków śladowych (Cd, Hg, Pb) oraz WWA. Scharakteryzowanie badanych (pod)poziomów Ofh, A i AE, pod kątem wybranych parametrów fizykochemicznych pozwoliło ocenić czy podpoziom Ofh, pełni rolę swego rodzaju „gąbki" względem wybranych zanieczyszczeń środowiska i możne być potencjalnym geoindykatorem wykorzystywanym w ocenie jego stanu.

Przeprowadzone analizy statystyczne (test ANOVA Kruskalla-Wallisa oraz test mediany z testem post hoc Donna Bonferroniego) wykazały istotne różnice ($p<0,05$) między parametrami fizykochemicznymi próbek z (pod)poziomów glebowych, odpowiednio Ofh, A i AE, pobranych z 5 wytypowanych obszarów badawczych. Istotne różnice otrzymano dla PEW, SOM, C, N, CEC dla każdej z par Ofh-A, Ofh-AE, A-AE, natomiast dla pH tylko między Ofh-AE, a dla stosunku C/N między Ofh a A. Próbki pobrane z podpoziomu Ofh, bez względu na miejsce pobrania, charakteryzowały się najniższym pH oraz od 2 do 4 razy wyższymi wartościami PEW w porównaniu do poziomów A i AE. Niższe wartości pH mogą wynikać z 3 do 15 razy większej zawartości materii organicznej, która jest bogata w substancje humusowe i związki o charakterze kwasowym (np. enzymy) powstające w trakcie procesów rozkładu i przemian biochemicznych zachodzących w glebie (Banach-Szott, Debska 2008; Błońska, Lasota 2017a; Olszowska 2010). Zależność tę potwierdzają wartości współczynników korelacji rang Spearmana (tabela A19 załączona jako aneks do niniejszej pracy, ryc. 11), wskazujące na ujemną korelację pH z zawartością glebowej materii organicznej oraz węgla w próbkach z (pod)poziomów Ofh i A. We wszystkich badanych (pod)poziomach zanotowano dodatnią, istotną statystycznie korelację pomiędzy PEW a zawartością materii organicznej, C i N.



Ryc. 11. Macierz korelacji rang Spearmana dla: A – wszystkich próbek, B – podpoziomu Ofh, C – poziomu A, D – poziomu AE.

6.1. Podpoziom Ofh jako potencjalny geoindykator względem wybranych pierwiastków głównych i śladowych

Pierwiastki śladowe charakteryzują się wysoką trwałością w środowisku, w tym również w glebie. Nie ulegają one degradacji, a tylko zmieniają często formę występowania (formy chemiczne), a przez to stopień związania z poszczególnymi składnikami gleby, co bezpośrednio wpływa na ich mobilność i biodostępność, w tym procesy bioakumulacji i biomagnifikacji. Do najważniejszych parametrów decydujących o zachowaniu się metali w glebie należą m.in. zawartość glebowej materii organicznej, jej wiek i skład, pojemność sorpcyjna, pH, obecność innych składników mogących wzmacniać lub osłabiać procesy sorpcji/desorpcji, reakcje utleniania/redukcji, w tym te z udziałem faz mineralnych takich jak minerały ilaste, tlenki i wodorotlenki manganu, żelaza czy glinu (Cao i in. 2023). Poznanie i zrozumienie mechanizmów odpowiedzialnych za procesy sorpcji i desorpcji pierwiastków śladowych w glebie, zwłaszcza tych potencjalnie toksycznych, jest niezwykle istotne z punktu widzenia oceny oddziaływania na środowisko oraz możliwego zagrożenia wynikającego z ich szkodliwości.

Jak już wspomniano znaczącą rolę w magazynowaniu, wiązaniu i regulacji dostępności pierwiastków niezbędnych dla procesów biochemicznych, takich jak Zn oraz immobilizacji pierwiastków o potencjalnym działaniu toksycznym, w tym Cd, Hg i Pb odgrywa glebowa materia organiczna. Należy jednak podkreślić, że zależność ta ma charakter złożony i nie zawsze wzrost zawartości materii organicznej przekłada się na bezpośredni wzrost zawartości pierwiastków (Alloway 2013; Dołęgowska, Migaszewski 2013). I tak, z jednej strony duża zawartość materii organicznej będzie sprzyjała retencji pierwiastków, choć w tym przypadku znacząca rolę będzie miał jej skład, uzależniony m.in. od wieku. Z drugiej strony, duża zawartość materii organicznej skutkuje niższym pH, co z kolei sprzyja większej mobilności pierwiastków poprzez tworzenie się rozpuszczalnych kompleksów pierwiastek-glebowa materia organiczna (Diagboya i in. 2015; Fernández i in. 2015; Lasota i in. 2021a; Vytopilová i in. 2015; Zhou i in. 2020). Co więcej, mobilność pierwiastków jest ograniczona, gdy kompleksowanie zachodzi ze składnikami materii organicznej o dużej masie cząsteczkowej, natomiast wiązanie ze związkami o małej masie cząsteczkowej sprawia jej wzrostowi (He i in. 2020).

W niniejszej pracy najwyższe średnie zawartości Cd, Hg i Zn zanotowano w próbkach z podpoziomu Ofh (ok. 2 do 6 razy) – bez względu na obszar badawczy. W przypadku Hg wyjątek stanowił obszar badawczy nr 4 (tabela 18). Podpoziom Ofh, bez względu na miejsce

pobrania próbek charakteryzował się większą zawartością materii organicznej (Ofh 58,3±15,3%, A 20,6±13,5%, AE 4,08±2,14%), niższym pH (Ofh 4,8±0,91, A 5,2±1,12, AE 5,4±0,59) oraz większą pojemnością sorpcyjną (Ofh 84,1±13,9 cmol+/kg, A 21,2±5,53 cmol+/kg, AE 8,43±2,85 cmol+/kg) w porównaniu do poziomów A i AE (tabela 14, 15, 16), co może sprzyjać większej akumulacji badanych pierwiastków w tym podpoziomie.

Badane (pod)poziomy glebowe różniły się stopniem rozkładu materii organicznej, co w niniejszej pracy oszacowano na podstawie stosunku C/N. Wartość stosunku zmienia się bowiem wraz z postępującym procesem rozkładu i wskazuje na jej mikrobiologiczny „wiek" (Wang, Kuzyakov 2024). Wyższy stosunek C/N oznacza „młodszą" (mniej rozłożoną) materię organiczną o niższej zawartości azotu. Natomiast mniejsze wartości stosunku C/N świadczą o przewadze materii organicznej bogatej w azot (rozkład i utrata węgla w odniesieniu do azotu), która ma wysoką zdolność sorpcji do frakcji mineralnych gleby, szczególnie w glebach o wysokiej zawartości gliny i niskim pH. Starsza materia organiczna (bogata w azot) pełni rolę w regulacji zawartości i dostępności pierwiastków śladowych, ponieważ może wpływać na mobilność i dostępność pierwiastków śladowych związanych z frakcjami mineralnymi. Kwasy humusowe i huminy mogą ograniczać biodostępność toksycznych pierwiastków śladowych, a co za tym idzie ich bioakumulację. Frakcje lekkiej materii organicznej mogą być wzbogacone w Cd, Pb i Zn, a ich mineralizacja prowadzi do zwiększenia rozpuszczalnych form tych pierwiastków i zmiany ich mobilności (Gholizadeh i in. 2023; Ma i in. 2022; Ostrowska, Porębska 2015; Tang i in. 2023; Tipping i in. 2016).

Najwyższe wartości stosunku C/N, zgodnie z przewidywaniami otrzymano dla próbek z podpoziomu Ofh (31,3±7,79), a najniższe z poziomu A (27,6±7,49) (tabele A2, A5, A8, A11, A14 załączone jako aneks do niniejszej pracy). Przy czym istotne statystycznie różnice ($p<0,05$) otrzymano tylko dla pary Ofh-A. „Młodsza" materia organiczna jest typowa dla poziomów organicznych, m.in. podpoziomu Ofh, co wynika z większej ilości nierozłożonego materiału roślinnego i wolniejszego rozkładu materii organicznej (Xu i in. 2016). Nieco niższa wartość C/N w poziomie A w porównaniu do Ofh świadczy o postępującej mineralizacji i humifikacji. Zaobserwowane różnice w wartościach współczynnika C/N mogą wskazywać również na wymywanie w głąb profilu glebowego mniej rozłożonych cząstek organicznych (Ostrowska, Porębska 2015).

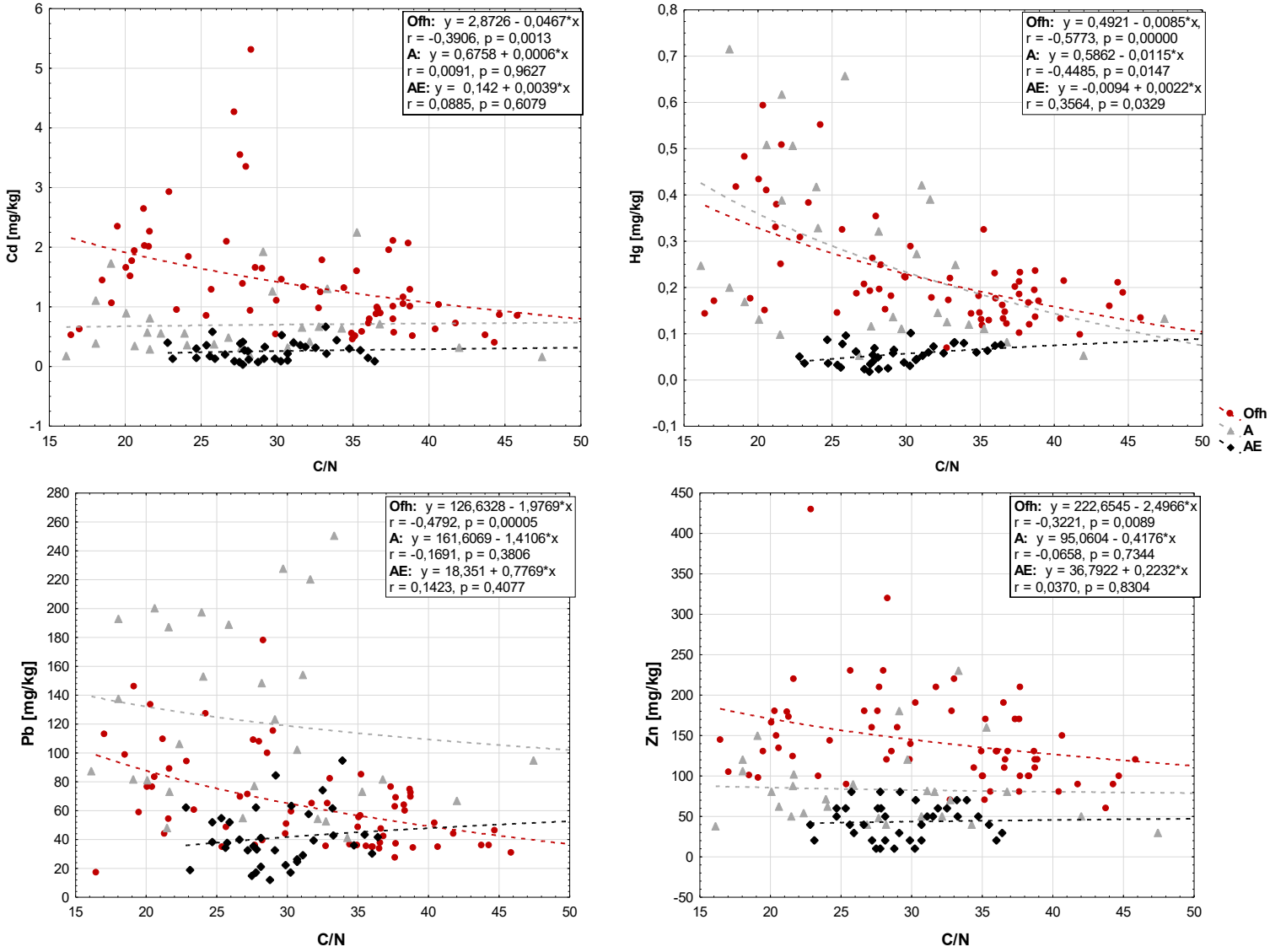
Jeśli chodzi o mechanizmy wiązania pierwiastków, to w podpoziomie Ofh, który charakteryzuje się najmłodszą materią organiczną, będą dominować procesy kompleksowania pierwiastków z rozpuszczalną i koloidalną materią organiczną. W takich warunkach możliwe jest zarówno zwiększenie adsorpcji pierwiastków, poprzez tworzenie stabilnych kompleksów

pierwiastek-glebowa materia organiczna, jak i przy niskim pH – wzrost ich mobilności w wyniku powstawania rozpuszczalnych połączeń kompleksowych (Małuszyński, Małuszyńska 2022).

W poziomie A adsorpcja pierwiastków powinna być w większym stopniu kontrolowana przez stabilną, zhumifikowaną materię organiczną tworzącą kompleksy z metalami, a także związane z frakcją ilastą. W tym poziomie istotna rolę mogą odgrywać tlenki i wodorotlenki Fe i Mn, które stanowią alternatywne miejsca do wiązania się pierwiastków (Li i in. 2022b). Dodatkowo wyższe pH i większy udział minerałów drobnoziarnistych sprzyjają adsorpcji i współwytrącaniu pierwiastków, co zwykle prowadzi do ograniczenia ich mobilności w porównaniu z poziomem organicznym (Małuszyński, Małuszyńska 2022).

Natomiast w poziomie AE obserwowane zmiany zawartości pierwiastków można wiązać z przejściowym charakterem tego poziomu, w którym maleje udział materii organicznej a rośnie znaczenie procesów wymywania składników mineralnych i koloidalnych (Fernández-Martínez i in. 2024). Spadek ilości aktywnych ligandów organicznych ogranicza zdolność tego poziomu do trwałego wiązania pierwiastków.

W podpoziomie Ofh występują istotne statystycznie ujemne korelacje między współczynnikiem C/N a zawartościami pierwiastków śladowych (Cd, Pb, Hg, Mn i Zn), natomiast w poziomie A i AE tylko między C/N a Hg (A: -0,44; AE: 0,38) (tabela A19 stanowiąca aneks do niniejszej pracy, ryc. 11). Zależności te potwierdziła również przeprowadzona analiza regresji (ryc. 12). Jak widać na załączonych wykresach, w próbkach z (pod)poziomów bogatych w materię organiczną – Ofh i A wraz ze spadkiem wartości C/N następuje nieznaczny wykładniczy wzrost zawartości Zn, Pb, Hg i Cd. Świadczy to o zwiększaniu efektywności immobilizacji pierwiastków wraz ze wzrostem stopnia rozkładu materii organicznej (Ma i in. 2022). Zależności te są istotne dla wszystkich czterech pierwiastków, ale tylko w podpoziomie Ofh. Dla próbek z poziomów A i AE, zależność jest istotna tylko dla Hg ($p<0,05$). Zgodnie z danymi literaturowymi, spośród analizowanych pierwiastków Hg wykazuje najsilniejsze powinowactwo do glebowej materii organicznej (Gworek i in. 2020), na co również wskazują wartości współczynników korelacji dla pary Hg-SOM, otrzymane dla próbek ze wszystkich badanych (pod)poziomów (Ofh=0,50, A=0,86, AE=0,75) (ryc. 11, tabela A19). Co więcej metal ten chętnie wiąże się również z materią organiczną bogatą w siarkę, trwale łącząc się z ligandami siarkowymi (Gworek i in. 2020; Kicińska i in. 2021; Obrist i in. 2011), co potwierdzają również istotne statystycznie dodatnie korelacje Hg z S (Ofh=0,26, A=0,44, AE=0,66) (ryc. 11, tabela A19).



Ryc. 12. Zależność między współczynnikiem C/N a zawartością Cd, Hg, Pb i Zn we wszystkich badanych próbkach.

Obecność siarki w glebie bogatej w materię organiczną sprzyja tworzeniu kompleksów, które wpływają na dostępność pierwiastków (Gao i in. 2025). W obecności grup zawierających siarkę (tiolowych), może zachodzi głównie inaktywacja pierwiastków chalkofilowych takich jak: Cd, Hg, Pb czy Zn (Li i in. 2017). Jak wykazały badania prowadzone przez innych autorów (Li i in. 2017; Lisowska i in. 2022; Szákova i in. 2016; Tabak i in. 2020) dodatek siarki do gleb, zwłaszcza w formie elementarnej lub siarczanów, z jednej strony może obniżać pH gleby, co zwiększa dostępność mikroelementów takich jak mangan i cynk, z drugiej zaś prowadzi do unieruchomienia rtęci. Zawartość siarki w podpoziomie Ofh była do 4 razy wyższa niż w poziomach A i AE (Ofh: 2026 mg/kg, A: 1018 mg/kg, AE: 547 mg/kg). Korelacja rang Spearmana wykazała dodatnią korelację S z Cd, Hg i Zn w podpoziomie Ofh (tabela A19 załączona jako aneks do niniejszej pracy, ryc. 11), S z Hg w poziomie A oraz S z Cd, Hg, Pb, Fe, Zn, Ca i Ti w poziomie AE. Obecność takich korelacji może świadczyć o łatwości wiązania się tych pierwiastków z siarką związaną z glebową materią organiczną (co potwierdza dodatnia korelacja S z SOM w każdym z badanych (pod)poziomów).

Różny stopień rozkładu materii organicznej w badanych (pod)poziomach wiąże się z obecnością różnych grup funkcyjnych, zdolnych do kompleksowania pierwiastków, a tym samym do ich większej lub mniejszej stabilizacji w glebie (Gworek i in. 2020). Obecność i rodzaj grup funkcyjnych decydują bowiem o sile i selektywności wiązania pierwiastków. Grupy karboksylowe i fenolowe odgrywają główną rolę w wiązaniu Cd i Pb, a konkurencja między metalami o te same miejsca sorpcji będzie ograniczać akumulację, jednego z nich, w tym przypadku słabiej wiązanego Cd (Li i in. 2023, 2024a). Grupy karboksylowe wiążą metale takie jak Cd, Cu, Pb i Zn na drodze wymiany jonowej i kompleksowania (Ahmad, Martsinovich 2022; Tesfa i in. 2025), a grupy fenolowe na drodze chelatowania i kompleksowania (m.in. Fe i Pb) (Jindo i in. 2023). Wyższe zawartości badanych grup funkcyjnych (zasadowych, karboksylowych, laktonowych i fenolowych) uzyskano w podpoziomie Ofh. Spośród nich największy udział miały grupy laktonowe (Ofh 1,63±0,652 μmol/g, A 1,08±0,371 μmol/g, AE 0,605±0,097 μmol/g) i fenolowe (Ofh 1,60±0,575 μmol/g, A 1,24±0,645 μmol/g, AE 0,777±0,242 μmol/g) (tabela 17 i tabela A17 stanowiąca aneks do niniejszej pracy). Grupy karboksylowe, fenolowe i laktonowe stanowią istotne miejsca wiązania pierwiastków śladowych w glebie, a ich udział może wpływać na intensywność sorpcji. Proces ten zależy jednak od wielu czynników, w tym pH, stężenia soli oraz konkurencji między grupami funkcyjnymi a jonami hydroksylowymi. Dodatkowo sorpcja pierwiastków śladowych jest związana z interakcjami między materią organiczną a minerałami glebowymi,

które mogą odgrywać szczególnie istotną rolę w glebach o niskiej zawartości SOM (Strawn 2021; Tesfa i in. 2025;).

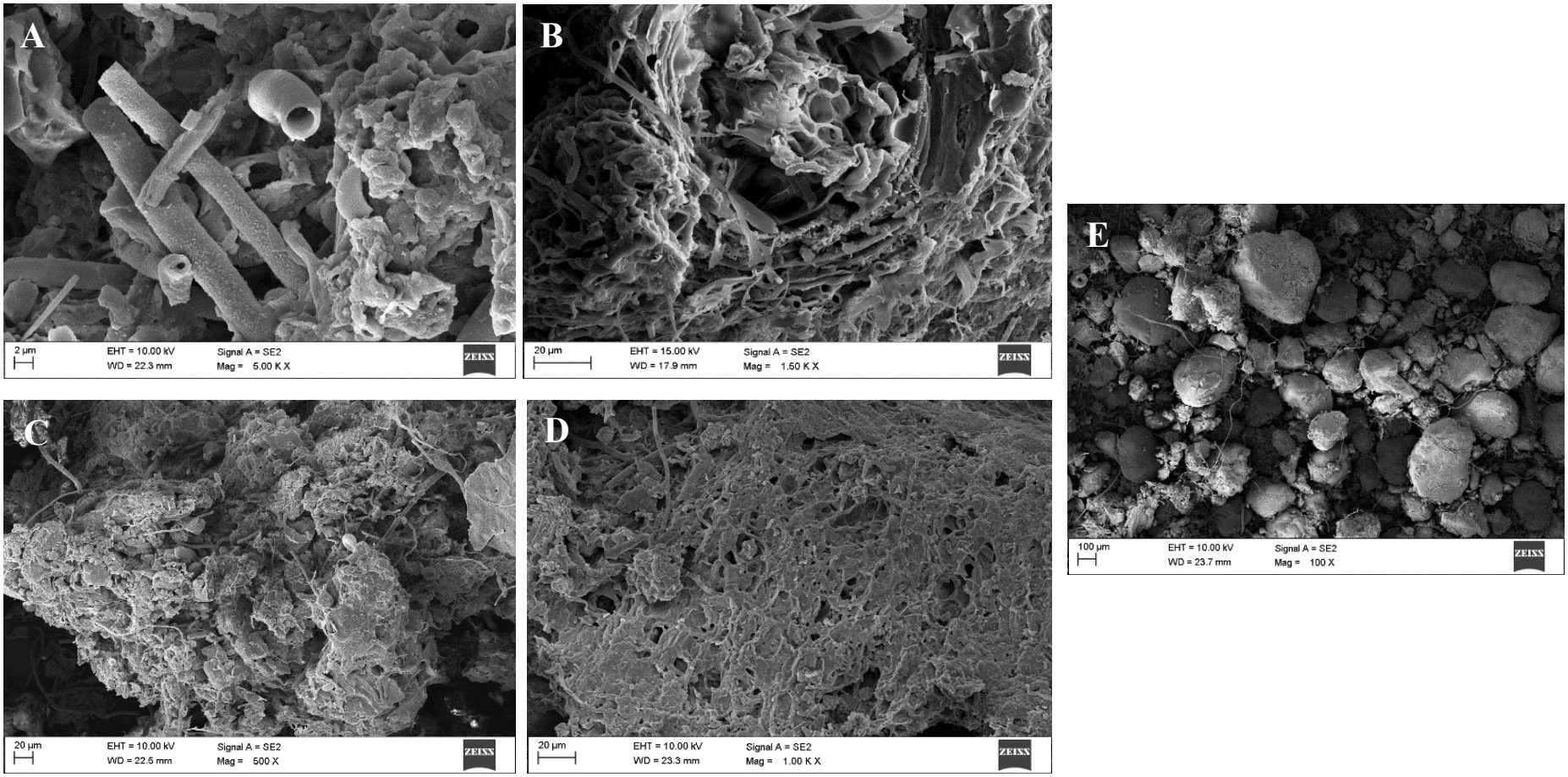
Materia organiczna o rożnym stopniu rozkładu, charakteryzuje się różną porowatością (ryc. 13). Obecność ultraporów wpływa na zwiększenie sorpcji pierwiastków w glebie. Z kolei większe pory ułatwiają ich migrację (Boguta i in. 2022; Rabot i in. 2018). Struktura i rozkład porów również decydują o dostępności powierzchni sorpcyjnych i o tym, jak długo pierwiastki śladowe pozostają w glebie. Im bardziej rozwinięta sieć nano- i mikro porów, tym większa retencja i mniejsza mobilność pierwiastków (Saki i in. 2020). Jak widać na załączonych zdjęciach SEM podpoziom Ofh (ryc. 13) tworzy charakterystyczne porowate agregaty. Jego struktura jest bardziej zróżnicowana i charakteryzuje się większą porowatością w porównaniu do poziomów A i AE, co również będzie sprzyjać zwiększonej sorpcji pierwiastków. Dostępność porów wewnątrz agregatów, odgrywa istotną rolę w procesach dyfuzji, przez co ma wpływ na całkowitą pojemność sorpcyjną, ponieważ obecność porów umożliwia sorpcję pierwiastków nie tylko na powierzchni, ale również wewnątrz agregatów (Saki i in. 2020; Schlüter i in. 2020). Wyższa pojemność sorpcyjna w podpoziomie Ofh może być związana z jego większą porowatością i obecnością agregatów glebowej materii organicznej, co przekłada się na liczbę dostępnych miejsc sorpcyjnych.

Występowanie dużej ilości porów oraz nieuporządkowanych agregatów, jak to ma miejsce w podpoziomie Ofh, jest powiązane również ze stopniem amorficzności. Przeprowadzone badania zawartości frakcji amorficznej i krystalicznej wykazały, że we wszystkich badanych (pod)poziomach jest wyższa zawartość frakcji amorficznej niż krystalicznej, a indeksy krystaliczności, czyli zawartości frakcji krystalicznej do ich całkowitej zawartości w badanych próbkach wynosił dla podpoziomu Ofh między 3,92% a 21,6%, dla poziomu A wahał się między 16,4% a 37,8%, natomiast wartości dla poziomu AE oscylowały wokół 40,7% a 48,6% (tabela A18 załączona jako aneks do niniejszej pracy). Wyższa zawartość frakcji amorficznej może przekładać się na wyższą zawartość Cd, Mn, Zn i Hg w podpoziomie Ofh. Amorficzne i słabo krystaliczne składniki gleby charakteryzują się większą powierzchnią właściwą, większą liczbą aktywnych miejsc sorpcyjnych oraz większą porowatością, co przekłada się na wyższą zdolność sorpcji pierwiastków śladowych (Fan, Zhao 2018). Niższe pH zwiększa sorpcję na tlenkach Fe/Al, a obecność materii organicznej zwiększa sorpcję w zależności od interakcji z minerałami (Fan, Zhao 2018; Zhang i in. 2016). Frakcje krystaliczne mają mniejszą powierzchnię i mniej reaktywnych miejsc, przez co ich zdolność sorpcyjna jest niższa, a pierwiastki często są silniej związane i mniej dostępne. Zrozumienie

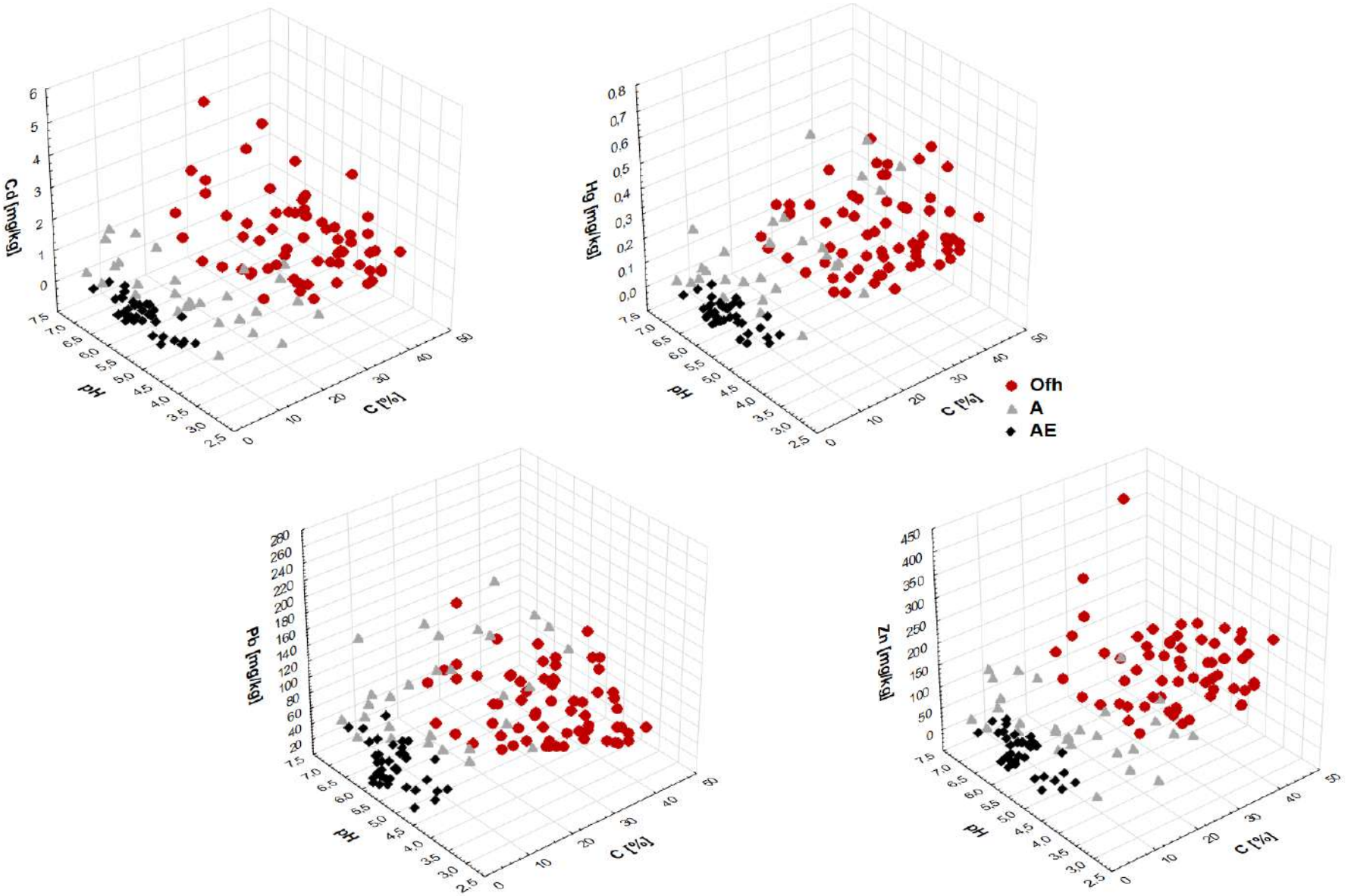
proporcji tych frakcji pozwala lepiej przewidzieć zachowanie pierwiastków śladowych w glebie (Antoniadis i in. 2016; Zhu i in. 2019).

Materia organiczna odgrywa istotną rolę w retencji pierwiastków w glebie, jednak jak już wspomniano nie zawsze wzrost jej zawartości prowadzi do wyższych stężeń pierwiastków (He i in. 2020). Proces ten bowiem, jest silnie zależy od samego pierwiastka, pH, a także od ilości aktywnych miejsc wiązania pierwiastków i konkurencji z innymi składnikami gleby (Fernández i in. 2015; Vytopilová i in. 2015). Na przykład, Zn, Cd i Pb wykazują słabsze od Hg powinowactwo do materii organicznej. Jak podają źródła literaturowe (Kicińska i in. 2021; Zhang i in. 2023) w przypadku Cd szczególne znaczenie będzie mieć odczyn gleby i konkurencja z innymi jonami. W przypadku Pb większą rolę może mieć obecność minerałów ilastych (Impellitteri i in. 2002; Nawaz i in. 2022; Xiong i in. 2015).

Wykresy ilustrujące zależności pomiędzy zawartością C i pH a stężeniami Cd, Hg, Pb i Zn w badanych (pod)poziomach glebowych zestawiono na ryc. 14. Glebowa materia organiczna odgrywa kluczową rolę w stabilizacji pierwiastków silnie kompleksujących, natomiast pH decyduje o zachowaniu się pierwiastków bardziej podatnych na migrację. Dlatego wykres zależności badanych pierwiastków od zawartości węgla organicznego i wartości pH (ryc. 14) może być istotny do identyfikacji procesów regulujących sorpcję pierwiastków w glebie i potwierdza zasadność ich użycia w analizach wieloparametrycznych. Otrzymane wykresy potwierdzają, że rtęć wykazuje najsilniejsze powiązanie z frakcją organiczną (ryc. 14) (zawartość rośnie wraz ze wzrostem zawartości C). Takiej zależności nie widać w odniesieniu do pH, natomiast istotne statystycznie korelacje między pH i Hg otrzymano tylko w poziomie A ($r_{Spearman}$=-0,64) (tabela A19 załączona do niniejszej pracy w formie aneksu, ryc. 11). Jednak jak wynika z danych literaturowych pierwiastek ten tworzy stabilne kompleksy organiczne w środowisku bogatym w materię organiczną o niskim pH, jak to ma miejsce w podpoziomie Ofh (Gworek i in. 2020; Lei i in. 2021; Száková i in. 2016; Yang i in. 2007).



Ryc. 13. Przykładowe zdjęcia SEM obrazujące pory w strukturze materii organicznej w podpoziomie Ofh (zdjęcie A, B) oraz struktura poziomu A (zdjęcie C), poziom Ah (zdjęcie D) i poziom AE (zdjęcie E).



Ryc. 14. Wykresy zależności wybranych pierwiastków od pH i zawartości węgla w próbkach badanych (pod)poziomów Ofh, A i AE.

Analizując wykres dla Cd można zauważyć zależność jego stężenia od pH (niezależnie od badanego (pod)poziomu), co potwierdzają również wysokie wartości współczynników korelacji Spearmana (Ofh=0,52, A=0,54, AE=0,40). Jest to zgodne z danymi literaturowymi, które wskazują, że zawartość Cd w glebie jest kontrolowana przede wszystkim przez procesy zachodzące w roztworze glebowym, a które są silnie zależne od pH. W wyższym pH mobilność i rozpuszczalność Cd maleją, co może świadczyć o podstawieniach izomorficznych w strukturze wytrącanych węglanów. Na tle pozostałych pierwiastków zależność rozpuszczalności Cd od pH przedstawia się następująco Cd>Zn>Pb (Kicińska i in. 2021; Zhang i in. 2023). W próbkach z podpoziomu Ofh otrzymano najwyższe średnie zawartości Cd, mimo że było niższe pH niż w pozostałych badanych poziomach. Jednak w obrębie badanych (pod)poziomów, gdy pH wzrastało to wzrastała również zawartość Cd, biorąc pod uwagę np. próbki z podpoziomu Ofh z obszaru badawczego nr 1 przy wartości pH równiej 6,0 zawartość Cd wynosiła 1,04 mg/kg, a gdy pH było niższe 5,7 to zawartość Cd malała i otrzymano 0,857 mg/kg (tabele A2, A5, A8, A11, A14 stanowiące aneks do niniejszej pracy).

Ołów jest pierwiastkiem, którego najwyższe średnie zawartości (różnice istotne statystycznie, $p<0,05$) otrzymano w próbkach z poziomu A (Ofh: 64,7±32,2 mg/kg, A: 123±62,5 mg/kg, AE: 41,1±19,6 mg/kg), który jest poziomem glebowym bogatym nie tylko w materię organiczną, ale również w minerały ilaste oraz tlenki i wodorotlenki Fe i Mn. Dlatego też w poziomie tym akumulacja Pb może zachodzić poprzez jednoczesną adsorpcję do fazy organicznej i mineralnej (Impellitteri i in. 2002; Nawaz i in. 2022; Xiong i in. 2015). W podpoziomie Ofh brak jest korelacji Pb z zawartością glebowej materii organicznej i pH, natomiast w poziomie A występuje zarówno dodatnia korelacja z SOM (A: 0,54, $p<0,05$), jak i ujemna z pH (-0,53; $p<0,05$) (ryc. 11, tabela A19 załączona w formie aneksu do niniejszej pracy). W glebach kwaśnych i bogatych w materię organiczną część Pb może przechodzić w bardziej biodostępne formy, co również może tłumaczyć mniejsze zwartości tego pierwiastka w podpoziomie Ofh (Kicińska i in. 2021; Xiong i in. 2015; Yu i in. 2025).

W większości przypadków najwyższe zawartości Fe i Mn otrzymano w próbkach z poziomu A, natomiast w każdym z badanych (pod)poziomów otrzymano istotne statystycznie dodatnie korelacje między Fe i Pb (tabela A19, ryc. 11). Aktywne formy żelaza odgrywają również istotną rolę w stabilizacji węgla organicznego poprzez tworzenie stabilnych kompleksów z materią organiczną, co z kolei wpływa na długotrwałe magazynowanie węgla (Coward i in. 2017). Potwierdzają to otrzymane istotne statystycznie dodatnie korelacje Fe z C i SOM (tabela A19, ryc. 11) (Chen i in. 2023).

W przypadku cynku wyższe stężenia można zaobserwować przy niższym pH i wyższych zawartościach węgla organicznego, jednak brak jest wyraźnego trendu. Dla tego pierwiastka stwierdzono istotną statystycznie dodatnią korelację z zawartością glebowej materii organicznej oraz zawartością węgla w próbkach z (pod)poziomów Ofh i AE. Jednocześnie nie odnotowano istotnych korelacji między zawartością tego pierwiastka a pH w żadnym z badanych (pod)poziomów (ryc. 11, tabela A19 – aneks do niniejszej pracy). Taki rodzaj zależności może wynikać z dominującej roli wiązania przez substancje humusowe oraz sorpcji na tlenkach i wodorotlenkach Fe i Mn, których reaktywność zależy od pH (Alloway 2013; Zeng i in. 2011).

Wyraźnie wyższe średnie zawartości K i Ti odnotowano w poziomach A i AE – były one nawet dwukrotnie wyższe niż w podpoziomie Ofh (tabela 18). Potas może występować w postaci jonów wymiennych i jako część mineralna nośników w strukturach glinokrzemianów, co sprzyja sorpcji w niższych (pod)poziomach glebowych. Mobilność, większa dostępność dla roślin i potencjalna adsorpcja potasu w poziomach jest spowodowana obecnością w kompleksach występujących w rozpuszczonej materii organicznej (Kaur 2019; Oze i in. 2019; Portela i in. 2019). Potas jest uważany za pierwiastek o wysokiej reaktywności, a jego stężenia są zależne od tekstury gleby, zawartości frakcji ilastych i stopnia humifikacji materii organicznej. Ulega on intensywnej sorpcji i kompleksowaniu z materią organiczną i frakcjami ilastymi, co utrudnia migrację w głąb poziomu glebowego (Portela i in. 2019). Natomiast tytan jest uznawany za pierwiastek geochemicznie względnie stabilny i pochodzenia litogenicznego, o niewielkiej mobilności w typowych warunkach występujących w glebach, dlatego jego stężenia w glebie są często używane do interpretacji źródła skały macierzystej i rozkładu materiału mineralnego w profilu (Cook i in. 2009; Taboada i in. 2006; Wang i in. 2024).

Uzyskane wyniki potwierdzają, że podpoziom Ofh może być geoindykatorem w odniesieniu do Cd, Hg i Zn oraz w niektórych przypadkach dla Pb, ponieważ działa on jak „naturalna gąbka” dla tych metali. Oprócz wpływu materii organicznej na akumulację pierwiastków, należy również uwzględnić inne czynniki, m.in. pH, stonień rozkładu, związany z wiekiem materii organicznej, obecność innych pierwiastków czy frakcji mineralne.

6.1.1. Zmienność tła geochemicznego i współczynników geochemicznych w badanych (pod)poziomach glebowych

W niniejszej pracy dla każdego z badanych (pod)poziomów wyliczono również tło geochemiczne (GB) i wybrane współczynniki geochemiczne (LEF, I_{geo}) (tabela 20). Biorąc pod uwagę, że podpoziom Ofh może działać jak „gąbka" w stosunku do wybranych pierwiastków śladowych, tło geochemiczne może być wyższe, a wyznaczone współczynniki mogą wskazywać na zanieczyszczenie. Otrzymane wartości GB, LEF i I_{geo} wskazują na różnice między badanymi (pod)poziomami. Przeprowadzona nieparametryczna analiza wariancji (ANOVA Kruskala-Wallisa oraz test mediany) wraz z testem post-hoc (test Donna Bonferroniego) nie wykazała istotnych statystycznie różnic ($p>0,05$) w otrzymanych wartościach GB z podpoziomu Ofh, poziomu A i AE. Takie różnice otrzymano natomiast dla współczynników LEF i I_{geo} dla par Ofh-AE i A-AE.

Z definicji wartości GB (tła geochemicznego) informują jakie jest „naturalne stężenie" danego pierwiastka. Najwyższe średnie wartości GB uzyskano dla próbek z podpoziomu Ofh w odniesieniu do Zn. Natomiast dla Hg i Pb najwyższe wartości uzyskano dla próbek z poziomu A, a dla Cd z poziomu AE (tabela 20). Wyniki te są zgodne z danymi uzyskanymi przez Łyszczarza i współautorów (2024b), którzy badali próbki gleb leśnych pobranych z obszaru Babiogórskiego Parku Narodowego z odpowiednich (pod)poziomów glebowych.

Otrzymane współczynniki LEF i I_{geo} klasyfikują badane (pod)poziomy jako niezanieczyszczone lub minimalnie wzbogacone w Zn, Hg, Pb i Cd. Podobne zależności otrzymano w badaniach prowadzonych w obszarach górskich w Polsce, gdzie mimo wpływu emisji przemysłowych wskaźniki zanieczyszczenia pozostawały na niskim poziomie (Korzeniowska, Krąż 2020; Miśkowiec 2022). Niskie wartości LEF sugerują, że obecność badanych pierwiastków w (pod)poziomach Ofh, A i AE może mieć charakter litogeniczny lub wynikać z naturalnych procesów akumulacji, a nie z intensywnej i bezpośredniej działalności antropogenicznej (Sałata i in. 2019).

Uzyskane wyniki wskazują, że interpretacja wskaźników geochemicznych dla próbek pobranych z różnych (pod)poziomów glebowych, szczególnie wzbogaconych w materię organiczną, może prowadzić do klasyfikacji gleby jako zanieczyszczonej, jeżeli nie uwzględni się ich specyficznych właściwości. Do kluczowych należą m.in. niższe pH, wysoka pojemność sorpcyjna oraz podwyższone zawartości C i N związane z obecnością materii organicznej. Pominięcie tych informacji może skutkować nieprawidłową oceną jakości gleb, a w konsekwencji – podejmowaniem niepotrzebnych działań rekultywacyjnych.

Tabela 20. Wartości tła geochemicznego (GB) i współczynników geochemicznych (LEF, I_{geo}) Zn, Hg, Pb, Cd obliczonych dla podpoziomu Ofh i poziomów A i AE.

	Podpoziom Ofh n=65	**Poziom A n=29**	**Poziom AE n=36**
		mg/kg	
GB_{Zn}	127±68,9	63,6±43,3 (-49,9%↓)	43,3±43,3 (-31,9%↓)
GB_{Hg}	0,173±0,079	0,200±0,239 (15,6%↑)	0,053±0,040 (-73,5%↓)
GB_{Pb}	52,3±32,8	118±117 (126%↑)	37,2±29,7 (-68,5%↓)
GB_{Cd}	0,422±0,330	0,224±0,244 (-46,9%↓)	1,14±1,01 (409%↑)
LEF_{Zn}	1,06±0,554	1,39±0,936 (31,1%↑)	0,778±0,392 (-44,0%↓)
LEF_{Hg}	1,27±0,655	1,12±0,944 (-11,8%↓)	0,945±0,393 (-15,6%↓)
LEF_{Pb}	1,01±0,410	0,901±0,528 (-10,8%↓)	0,958±0,407 (6,33%↑)
LEF_{Cd}	0,852±0,418	1,61±1,21 (89,0%↑)	0,814±0,427 (-49,4%↓)
I_{geoZn}	-0,780±0,368	-0,785±0,511 (0,64%↑)	-1,26±0,638 (60,5%↑)
I_{geoHg}	-0,615±0,448	-1,15±0,747 (87,0%↑)	-1,01±0,449 (-12,2%↓)
I_{geoPb}	-0,791±0,470	-1,19±0,532 (50,4%↑)	-1,00±0,494 (-16,0%↓)
I_{geoCd}	-1,00±0,586	-0,726±0,692 (-27,4%↓)	-1,23±0,709 (69,4%↑)

n – liczba próbek z określonego (pod)poziomu glebowego; ↑/↓: procentowe zwiększenie lub zmniejszenie wzbogacenia danego pierwiastka (Ofh przez A i A przez AE) w porównaniu z poprzednim (pod)poziomem; GB: średnia±2 · odchylenie standardowe; LEF, I_{geo}: średnia±odchylenie standardowe; wartości LEF: <2 – brak wzbogacenia lub minimalne wzbogacenie, ≤2<LEF<5 – umiarkowane wzbogacenie; wartości I_{geo}: <0 – niezanieczyszczone.

6.2. Podpoziom Ofh jako potencjalny geoindykator względem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych

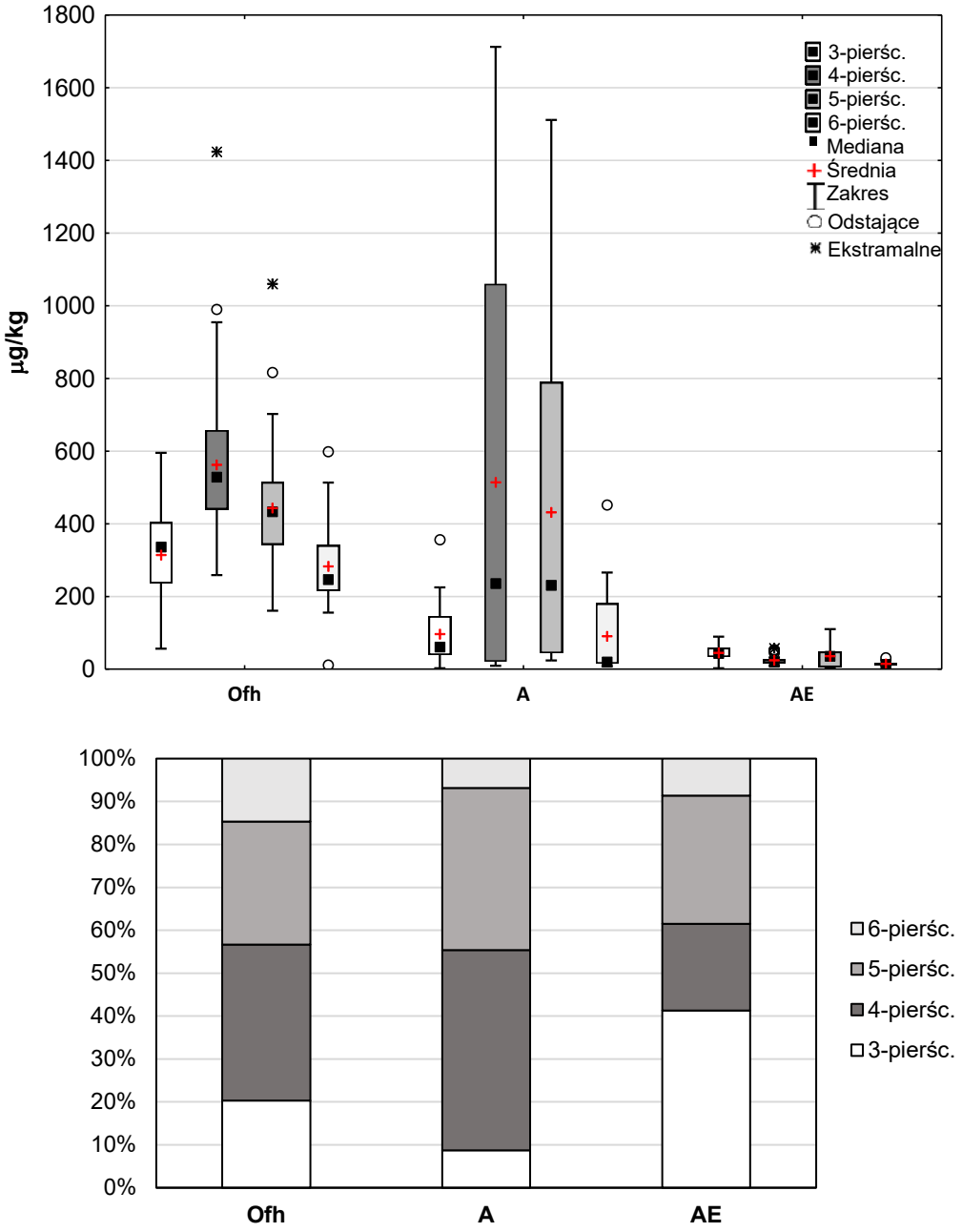
Powierzchniowe warstwy gleby mogą akumulować ponad 90% WWA występujących w środowisku. W konsekwencji, ich stężenia bywają nawet ośmiokrotnie wyższe niż w warstwach głębszych, a warstwa powierzchniowa pełni funkcję swego rodzaju bariery geochemicznej ograniczającej migrację tych związków w głąb profilu glebowego (Chaber, Gworek 2020; Ciarkowska i in. 2022; Li i in. 2024b; Siemering, Thiboldeaux 2021; Wang i in. 2019; Yakovleva i in. 2016).

W warunkach klimatu umiarkowanego, charakteryzującego się wyraźną sezonowością oraz umiarkowaną temperaturą i opadami, obserwuje się istotną sezonową zmienność zawartości WWA w glebie, szczególnie w warstwach powierzchniowych. W okresie zimowym (ze względu na niższe temperatury) procesy biodegradacji WWA są spowolnione, co sprzyja wzmożonej akumulacji tych związków, w przeciwieństwie do sezonu letniego, kiedy to temperatury są wyższe i aktywność mikroorganizmów jest większa, co przekłada się na procesy rozkładu tych związków (Hong i in. 2020). Jest to szczególnie ważne w odniesieniu do podpoziomu Ofh, który cechuje się zarówno wysoką zawartością materii organicznej, jak i dużą aktywnością mikroorganizmów, co warunkuje intensywność procesów transformacji WWA (Łyszczarz i in. 2021).

Zawartość materii organicznej w podpoziomie Ofh jest istotnie statystycznie wyższa ($p<0,05$) w porównaniu do zawartości w niższych poziomach glebowych (A i AE). W tym też podpoziomie otrzymano najwyższe stężenia sumy oznaczanych WWA, niezależnie od miejsca pobrania próbek (tabela 19). Co ciekawe, przeprowadzona analiza współzależności nie wykazała korelacji pomiędzy zawartością glebowej materii organicznej w tym podpoziomie a sumą WWA ($r_{Spearman}$=-0,18), istotną odwrotnie proporcjonalną, aczkolwiek słabą zależność otrzymano jedynie dla pary SOM-3-pierścieniowe WWA ($r_{Spearman}$=-0,36). Natomiast w poziomie A otrzymano istotną, dodatnią korelację nie tylko dla sumy WWA ($r_{Spearman}$=0,72), ale również dla poszczególnych związków (ryc. 11, tabela A19 stanowiąca aneks do niniejszej pracy).

Porównanie zawartości WWA w poszczególnych (pod)poziomach glebowych, w zależności od ilości pierścieni w cząsteczce, wykazało istotnie statystyczne różnice ($p<0,05$) dla 3- i 6-pierścieniowych WWA. Ich stężenia były do 12 razy wyższe w podpoziomie Ofh niż w poziomach A i AE. Natomiast różnice w zawartościach związków 4- i 5-pierścieniowych nie były istotne statystycznie ($p>0,05$). Uwagę zwracają natomiast zakresy stężeń tych dwóch grup związków (tabela 19, ryc. 15).

Zróżnicowanie udziału lekkich i ciężkich WWA w badanych (pod)poziomach glebowych (ryc. 15) może wynikać z wielu czynników, w tym z różnicy we właściwościach fizykochemicznych tych związków. Na rycinie 15 można zauważyć, że największy udział 3-pierścieniowych WWA w sumie WWA występował w poziomie AE. Lekkie WWA, ze względu na większą rozpuszczalność w wodzie mogą być wymywane i transportowane w dół profilu glebowego oraz uwalniane do powietrza (Han i in. 2020; Jin i in. 2020; Singh, Singh 2025; Wang i in. 2019). Proces ten ulega intensyfikacji w momencie występowania nadmiernych opadów, podczas gdy okresy suszy sprzyjają zatrzymaniu WWA w górnych warstwach gleby (Cecinato i in. 2014). Najwyższą procentową zawartość 6-pierścieniowych WWA, w odniesieniu do sumy WWA, otrzymano w podpoziomie Ofh, co może być spowodowane m.in. ich większą masą molową, mniejszą rozpuszczalnością i większą hydrofobowością. Interpretacja oparta wyłącznie na właściwościach fizykochemicznych WWA nie jest wystarczająca do pełnego wyjaśnienia obserwowanego zróżnicowania ich udziału w profilu glebowym, a w szczególności rozkładu związków 4- i 5-pierścieniowych.



Ryc. 15. Wykresy zakresów i średnich oraz procentowego udziału poszczególnych WWA w badanych (pod)poziomach (na podstawie: Dołęgowska i in. 2025).

Mechanizm wiązania WWA z materią organiczną ma w dużej mierze charakter odwracalny i może zachodzić m.in. poprzez wymianę ligandów, oddziaływania międzycząsteczkowe (w tym wiązania wodorowe), siły van der Waalsa, oddziaływania hydrofobowe oraz przenoszenie ładunku (Piccolo 1996). Mechanizmy te, a także siła z jaką WWA są wiązane przez materię organiczną zależą w dużej mierze od stopnia rozkładu materii organicznej, a tym samym jej składu i charakteru, które w glebach leśnych różnią się między poszczególnymi (pod)poziomami glebowymi, przy czym stopień rozkładu wzrasta wraz

z głębokością (Diagboya i in. 2021; Ukalska-Jaruga i in. 2019; Ukalska-Jaruga, Smreczak 2020; Yang i in. 2010).

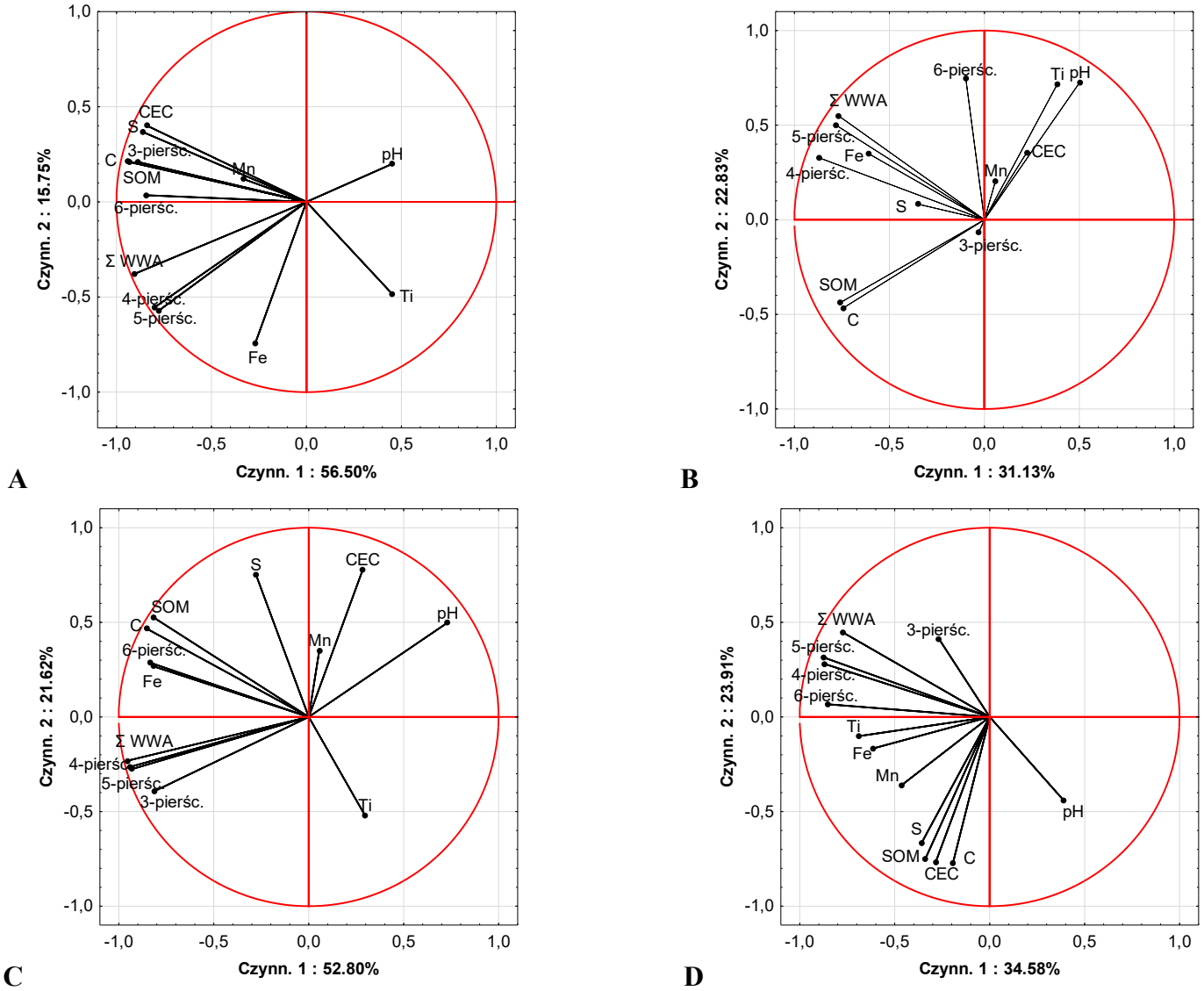
Glebowa materia organiczna, szczególnie ta świeżo rozłożona, o wysokim stosunku C/N, ma w dużej mierze charakter amorficzny. Ze względu na niski stopień uporządkowania strukturalnego i wysoką reaktywność chemiczną frakcja ta sprzyja szybkiemu wiązaniu oraz zwiększonej sorpcji WWA. Jednocześnie oddziaływania WWA z materią amorficzną są na ogół mniej trwałe, co może podwyższać podatność tych związków na desorpcję, degradację oraz transport w profilu glebowym lub uwalnianie półlotnych węglowodorów do atmosfery. W szczególności frakcje labilne, w tym kwasy fulwowe i huminowe, dominujące w „młodej" materii organicznej, sprzyjają większej mobilności WWA, ponieważ wiążą je słabiej i mogą ułatwiać ich migrację w profilu glebowym (Ren i in. 2021b; Ukalska-Jaruga i in. 2019; Ukalska-Jaruga, Smreczak 2020). Jednocześnie w podpoziomie Ofh obserwuje się większy udział związków łatwo ulegających przemianom (m.in. węglowodanów, białek i lipidów), typowych dla świeżej oraz częściowo rozłożonej materii organicznej. Składniki te mogą tworzyć dodatkowe, aczkolwiek nietrwałe miejsca sorpcji WWA.

Z kolei stabilna, przekształcona, materia organiczna, o niższym współczynniku C/N, bogata w biopolimery i produkty humifikacji o bardziej uporządkowanej strukturze, charakteryzuje się mniejszą dostępnością wolnych miejsc sorpcyjnych oraz większą hydrofobowością. Właściwości te sprzyjają wolniejszemu, lecz trwalszemu wiązaniu WWA, co obniża ich biodostępność, ogranicza tempo degradacji i zmniejsza mobilność w glebie. Taka materia organiczna dominuje w poziomie A, co sprzyja wiązaniu i unieruchamianiu WWA, zwłaszcza tych o większych masach cząsteczkowych, ograniczając ich dostępność biologiczną i utrudniając degradację (Chen i in. 2017; Han i in. 2020; Łyszczarz i in. 2021; Ukalska-Jaruga i in. 2019). Wyniki uzyskane w niniejszej pracy dla wskaźnika krystaliczności potwierdziły wyższy udział frakcji amorficznej (w zakresie 17830-66749) w każdym badanym (pod)poziomie (tabela A18 załączona jako aneks do niniejszej pracy), a udział ten malał w głąb profilu glebowego.

Wysokie procentowe udziały zawartości 4- i 5-pierścieniowych WWA w poziomie A (ryc. 15) mogą wynikać zatem z różnic w charakterystyce materii organicznej i warunkach transformacji tych związków. W poziomie A występuje bardziej stabilna i silniej zhumifikowana materia organiczna, co sprzyja ich unieruchomieniu i spowalnia degradację (Davletgildeeva i in. 2024; Lu i in. 2019a; Yakovleva i in. 2022). W podpoziomie Ofh mimo niższego pH i dużej zawartości materii organicznej jest ona słabiej przekształcona i bardziej podatna na procesy biochemiczne, co zwiększa tempo przemian WWA. Na różnice wpływa

także pH, aktywność mikroorganizmów i właściwości SOM, które kontrolują stabilność i ścieżki transformacji WWA w poszczególnych poziomach glebowych (Araya i in. 2017; Gholami i in. 2024; Ukalska-Jaruga i in. 2019). Korelacja C/N a WWA była istotna statystycznie w podpoziomie Ofh między C/N a 3-pierścieniowymi WWA ($r_{Spearman}$=0,47) oraz z 6-pierścieniowymi ($r_{Spearman}$=-0,31). Natomiast brak istotnych korelacji stwierdzono w poziomie A i AE (ryc. 11, tabela A19 załączona jako aneks do niniejszej pracy).

Hydrofobowe WWA wykazują silne powinowactwo do amorficznych i hydrofobowych frakcji próchnicznych, jednak proces ten zależy również od pH gleby. W niskim pH ujemnie naładowane grupy funkcyjne ulegają protonowaniu, co prowadzi do zmniejszenia stopnia jonizacji oraz wzrostu hydrofobowości. W konsekwencji związki te mogą silniej oddziaływać z hydrofobowymi WWA oraz hydrofobowymi składnikami substancji humusowych, m.in. poprzez interakcje typu π–π (Diagboya i in. 2021; Tian i in. 2018; Ukalska-Jaruga i in. 2019; Zhang i in. 2023). Niższe pH sprzyja wiązaniu się WWA z glebową materią organiczną, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi w niniejszej pracy. Najwyższe średnie zawartości WWA otrzymano w próbkach z podpoziomu Ofh, który charakteryzował się jednocześnie najniższym pH (średnio 4,8), następnie w poziomie A (średnia wartość pH – 5,2), natomiast najniższe w poziomie AE, gdzie pH było najwyższe (5,4) (tabela 14). Potwierdzają to również istotne statystycznie korelacje ($p < 0,05$) pomiędzy pH a sumą WWA, a także grupami związków 3-, 4-, 5- i 6-pierścieniowych, otrzymane dla próbek z poziomów A i AE (pH/suma WWA: A=-0,74, AE=-0,41, ryc. 11, tabela A19). Podobne informacje wynikają również z przeprowadzonej analizy składowych głównych (PCA) (ryc. 16, Tab. A21 jako aneks do niniejszej pracy). W podpoziomie Ofh nie stwierdzono istotnych korelacji pH z WWA ani jednoznacznych zależności, co sugeruje, że w tym podpoziomie o akumulacji WWA w większym stopniu będą decydować inne czynniki (ryc. 11, tabela A19). Może to wynikać z faktu, że wiązanie WWA ze związkami nietrwałymi, powstającymi w początkowym etapie rozkładu materii organicznej może zachodzić niezależnie od pH (Ukalska-Jaruga, Smreczak 2020). Ponadto w podpoziomie Ofh mogą tworzyć się lokalne mikrośrodowiska o zróżnicowanym pH, wynikające z intensywnego i szybkiego rozkładu materii organicznej. W konsekwencji jednoznaczne określenie wpływu pH na sorpcję WWA w glebach bogatych w materię organiczną może być utrudnione (Rabbi i in. 2024).



Ryc. 16. Projekcja zmiennych na płaszczyznę czynnikową: A – wszystkie próbki, B – podpoziom Ofh, C – poziom A, D – poziom AE.

Brak w podpoziomie Ofh korelacji między typowymi czynnikami wpływającymi na sorpcję WWA, takimi jak zawartość materii organicznej i pH, a ich obecność w poziomie A, może dowodzić, że w tych dwóch (pod)poziomach występują różne czynniki wpływające na sorpcję tych związków. Materia organiczna o zróżnicowanym stopniu rozkładu charakteryzuje się odmiennym udziałem związków aromatycznych i alifatycznych, co wpływa na jej strukturę porowatą oraz pojemność sorpcyjną (Chen i in. 2017; Łyszczarz i in. 2021). Częściowo rozłożona materia organiczna występująca w podpoziomie Ofh, często opisywana jako struktura włóknista (przypominająca splątane włókna), charakteryzuje się rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz obecnością licznych porów, które mogą być miejscem zatrzymywania WWA. Zatem mechanizmy akumulacji WWA w podpoziomie Ofh mogą obejmować procesy fizyczne związane z ich „uwięzieniem" w strukturach porów (ryc. 13). Podczas sorpcji WWA w porach dochodzi do ich nieodwracalnej deformacji i powstawania niestabilnych połączeń (Bogan, Trbovic 2003; Dores-Silva i in. 2018; Luo i in. 2012; Wang i in. 2019; Wei i in. 2023). Zamknięcie WWA w porach ogranicza dostęp mikroorganizmów i enzymów, co sprzyja obniżeniu tempa biodegradacji tych związków. W konsekwencji proces „starzenia" WWA może być kontrolowany, a ich biodostępność i mobilność w profilu glebowym zmniejszają się, co prowadzi do długotrwałej sekwestracji tych związków (Klimkowicz-Pawlas i in. 2017; Ukalska-Jaruga, Smreczak 2020; Wei i in. 2023, Yang i in. 2010, 2011).

Poziom A charakteryzuje się mniejszą porowatością, ze względu na obecność skondensowanej, stabilnej materii organicznej (Chen i in. 2017; Davletgildeeva, Kuznetsov 2024; Fanesi i in. 2018; Fontana i in. 2020; Gholami i in. 2024; Lu i in. 2019a; Yakovleva i in. 2022; Zhang i in. 2022). Jednak hydrofobowe huminy również wykazują obecność porów, co sprzyja akumulacji WWA, osłabiając ich degradację. Nie jest to czynnik decydujący, jeśli chodzi o proces sorpcji.

Dodatkowym aspektem utrudniającym jednoznaczne wskazanie czynników odpowiedzialnych za sorpcję WWA w powierzchniowych warstwach gleby, jest to, iż mogą się one przekształcać w inne związki lub w siebie nawzajem, a stopień transformacji jest zależny od warunków panujących w glebie (m.in. dostępności światła słonecznego, temperatury, aktywności mikrobiologicznej, pH, obecności specyficznych minerałów, np. montmorylonitu, kaolinitu, reaktywnych form tlenu) i od właściwości WWA (Ghosal i in. 2016; Li i in. 2024b; Marquès i in. 2016, 2017; Zhao i in. 2023). WWA o mniejszej masie cząsteczkowej łatwiej ulegają bio- i fotodegradacji, ze względu na fakt, iż ich struktura elektronowa (mniejsze przerwy energetyczne między orbitalami) powoduje, że są one bardziej reaktywne

i światłoczułe. Dlatego zmiany sezonowe, szczególnie wzrost temperatury, mogą przyspieszać utlenianie WWA o niższej masie cząsteczkowej oraz prowadzić do powstania potencjalnie toksycznych produktów ubocznych fotodegradacji (Marquès i in. 2016). WWA o dużej masie cząsteczkowej ulegają rozkładowi wolniej, ale nadal mogą ulegać transformacji w sprzyjających warunkach (Ghosal i in. 2016; Li i in. 2024b; Marquès i in. 2016, 2017).

Kolejnym czynnikiem jest udział w procesie sorpcji tlenków i wodorotlenków żelaza oraz manganu wchodzących w skład frakcji mineralnej gleby. Związki te mogą stabilizować WWA, a także wpływać na ich transformację m.in. poprzez tworzenie wiązań z materią organiczną. Ich obecność sprzyja powstawaniu reaktywnych form tlenu, co może przyspieszać rozkład WWA. Przykładowo, tlenki żelaza katalizują degradację WWA, ale tylko w obecności światła (Chen i in. 2021; Marquès i in. 2016; Ni i in. 2021; Wang i in. 2024; Yi i in. 2022). Wyższe średnie stężenia Mn odnotowano w podpoziomie Ofh (1734 mg/kg), w porównaniu z poziomami A (503 mg/kg) i AE (133 mg/kg). Z kolei w przypadku Fe najwyższe wartości stwierdzono w poziomie A (9126 mg/kg), przy niższych stężeniach w Ofh (4888 mg/kg) oraz AE (2445 mg/kg). Różnice stężeń Mn były istotne statystycznie dla par Ofh-AE oraz A-AE, natomiast w przypadku Fe wykazano istotne zróżnicowanie pomiędzy wszystkimi analizowanymi (pod)poziomami. W podpoziomie Ofh i poziomie A WWA mogą być zatrzymywanie w minerałach ilastych poprzez wiązania wodorowe, siły elektrostatyczne i oddziaływania van der Waalsa, co wpływa na właściwości i strukturę gleby oraz migrację tych związków w glebie (Chen i in. 2017; Yi i in. 2022). Istotne dodatnie korelacje między zawartością WWA (niezależnie od liczby pierścieni aromatycznych) a stężeniem Fe zanotowano w poziomie A (3-pierśc. WWA/Fe: 0,61, 4-pierśc. WWA/Fe: 0,63, 5-pierśc. WWA/Fe: 0,64, 6-pierśc. WWA/Fe: 0,72, ΣWWA/Fe: 0,64). W poziomie AE takie korelacje występują pomiędzy 4-, 5-pierścieniowymi WWA oraz ich sumą (4-pierśc. WWA/Fe: 0,64, 5-pierśc. WWA/Fe: 0,43, ΣWWA/Fe: 0,43). Natomiast w podpoziomie Ofh ich nie stwierdzono (ryc. 11, tabela A19 załączona jako aneks do niniejszej pracy). Dopiero analiza składowych głównych PCA wykazała, że Fe oraz suma WWA, szczególnie 4- i 5-pierścieniowe, charakteryzują się wysokimi, ujemnymi ładunkami czynnikowymi w obrębie pierwszego czynnika. Wskazuje to na ich współzmienność i na istotną rolę tlenków i wodorotlenków żelaza w immobilizacji WWA o średniej i wysokiej masie cząsteczkowej. Zależności te nie są widoczne dla 3- i 6-pierścieniowych WWA, co może wynikać odpowiednio z większej mobilności lżejszych WWA oraz dominującej sorpcji najcięższych WWA przez materię organiczną (ryc. 16).

Mangan w glebie może z kolei stabilizować WWA przez wiązanie kation-π z ich pierścieniami aromatycznymi (Shijing i in. 2024). Występowanie manganu w podpoziomie Ofh może być spowodowane jego obecnością w enzymie (peroksydazie manganowej) biorącym udział w degradacji WWA. Enzym ten katalizuje utlenianie manganu (II→III), który następnie ulega chelatacji przez kwasy organiczne. Niskie pH i dostępność jonów manganu (III) może wpływać na reaktywność powstałego kompleksu, utleniając m.in. WWA (Sundaramoorthy i in. 2010). W poziomach A i AE nie wykazano istotnych statystycznie korelacji między Mn a WWA, natomiast w podpoziomie Ofh występuje istotna statystycznie ujemna korelacja z Mn tylko między 3-pierścieniowymi WWA (ryc. 11, tabela A19 załączona jako aneks do niniejszej pracy). Zależność ta może być charakterystyczna dla podpoziomu Ofh, ze względu na wysoką aktywność biologiczną. W podpoziomie Ofh zachowanie się manganu i jego rola są w dużym stopniu kontrolowane przez mikroorganizmy (bakterie i grzyby), które katalizują przemiany redoks Mn(II)↔Mn(III/IV), prowadząc m.in. do powstawania reaktywnych tlenków i wodorotlenków Mn oraz/lub kompleksów Mn(III). Takie formy Mn mogą inicjować utlenianie WWA, zwłaszcza tych o mniejszych masach cząsteczkowych (Li i in. 2021).

Analiza regresji wielorakiej (tabela A22 załączona w formie aneksu do niniejszej pracy) wykazała predyktory (czynniki), które istotnie wpływają na zmiany stężeń WWA, co pomaga w lepszym zrozumieniu czynników wpływających na zachowanie się WWA w badanych (pod)poziomach glebowych. We wszystkich próbkach (bez podziału na (pod)poziomy): pH, C, SOM, CEC, Fe, Mn i Ti. Model wyjaśnia 71% wariancji ($p<0,05$). W podpoziomie Ofh istotne statystycznie były Fe i Mn, przy czym dla Mn wpływ ten był ujemny a dla Fe dodatni, co jest zgodne z danymi uzyskanymi dla tych dwóch metali. Model jednak jest słaby, gdyż wyjaśnia zaledwie 33% wariancji ($p<0,05$). Wyniki potwierdzające dominujący wpływ pH i glebowej materii organicznej na występowanie WWA otrzymano dla próbek z poziomu A. Dla tego poziomu wyodrębniono dwa istotne statystycznie predykatory a mianowicie pH, dla którego wykazano wpływ ujemny oraz zawartość materii organicznej, dla której wykazano wpływ dodatni. Model jest dość dobry gdyż wyjaśnia 78% wariancji ($p<0,05$). W przypadku poziomu AE (51% wariancji, $p<0,05$) wśród predyktorów istotnych znalazły się pH, PEW, CEC i SOM.

Niezwykle ważnym czynnikiem wpływającym na zachowanie się WWA w podpoziomie Ofh jest jego duża aktywność enzymatyczna, związana z aktywnością mikroorganizmów (Lasota i in. 2021b). Samooczyszczanie gleby poprzez biodegradację WWA jest procesem złożonym, który zależy m.in. od rozpuszczalności w wodzie, ilości pierścieni w cząsteczce, czy masy cząsteczkowej (Vidal i in. 2021). Za degradację WWA odpowiadają mikroorganizmy glebowe, takie jak bakterie z rodzaju *Pseudomonas, Mycobacterium*, czy grzyby z rodzaju

Aspergillus i *Trichoderma* (z wykorzystaniem enzymów ligninolitycznych m.in. u grzybów podstawczaków – *Basidiomycota*) (Gu i in. 2022; Lu i in. 2019b; Tan 2023). Bakterie *Proteobacteria, Pseudomonas* i *Actinobacteria* są szczególnie skuteczne w degradacji WWA dzięki obecności wyspecjalizowanych genów kodujących enzymy rozkładające pierścienie aromatyczne (Lu i in. 2019b). Symbioza grzybów *Peniophora incarnata* z bakteriami *Pseudomonas aeruginosa* zwiększa efektywność degradacji WWA, grzyby rozkładają złożone struktury, a bakterie mineralizują produkty pośrednie do związków prostszych, które mogą włączać do swojego metabolizmu (Tan 2023). Jednak skuteczność tych procesów zależy od biodostępności związków, która jest ograniczona ich słabą rozpuszczalnością w wodzie oraz związaniem z materią organiczną i fazami mineralnymi (Ghosal i in. 2016; Patel i in. 2020; Ukalska-Jaruga 2019; Yang i in. 2010). Wpływ mikroorganizmów na zachowanie się WWA w wierzchnich warstwach gleby jest niezwykle ciekawy, jednakże nie był uwzględniany w ramach niniejszej pracy.

6.2.1. Zmienność wskaźników diagnostycznych WWA w badanych (pod)poziomach glebowych

Jak już wspomniano w podrozdziale 4.6, wskaźniki WWA odnoszą się do ustalonych zależności między parami WWA, których wartości wskazują na określone źródła, np. spalanie biomasy i węgla czy emisji z transportu. Wskaźniki WWA można traktować jak odcisk palca, ponieważ umożliwiają identyfikację źródeł pochodzenia WWA na podstawie różnic w proporcji (stosunkach) stężeń wybranych par WWA użytych do obliczenia tych wskaźników (Aichner i in. 2015; Cecinato i in. 2014; Dołęgowska i in. 2021; Famiyeh i in. 2021; Tobiszewski, Namieśnik 2012; Zou i in. 2015).

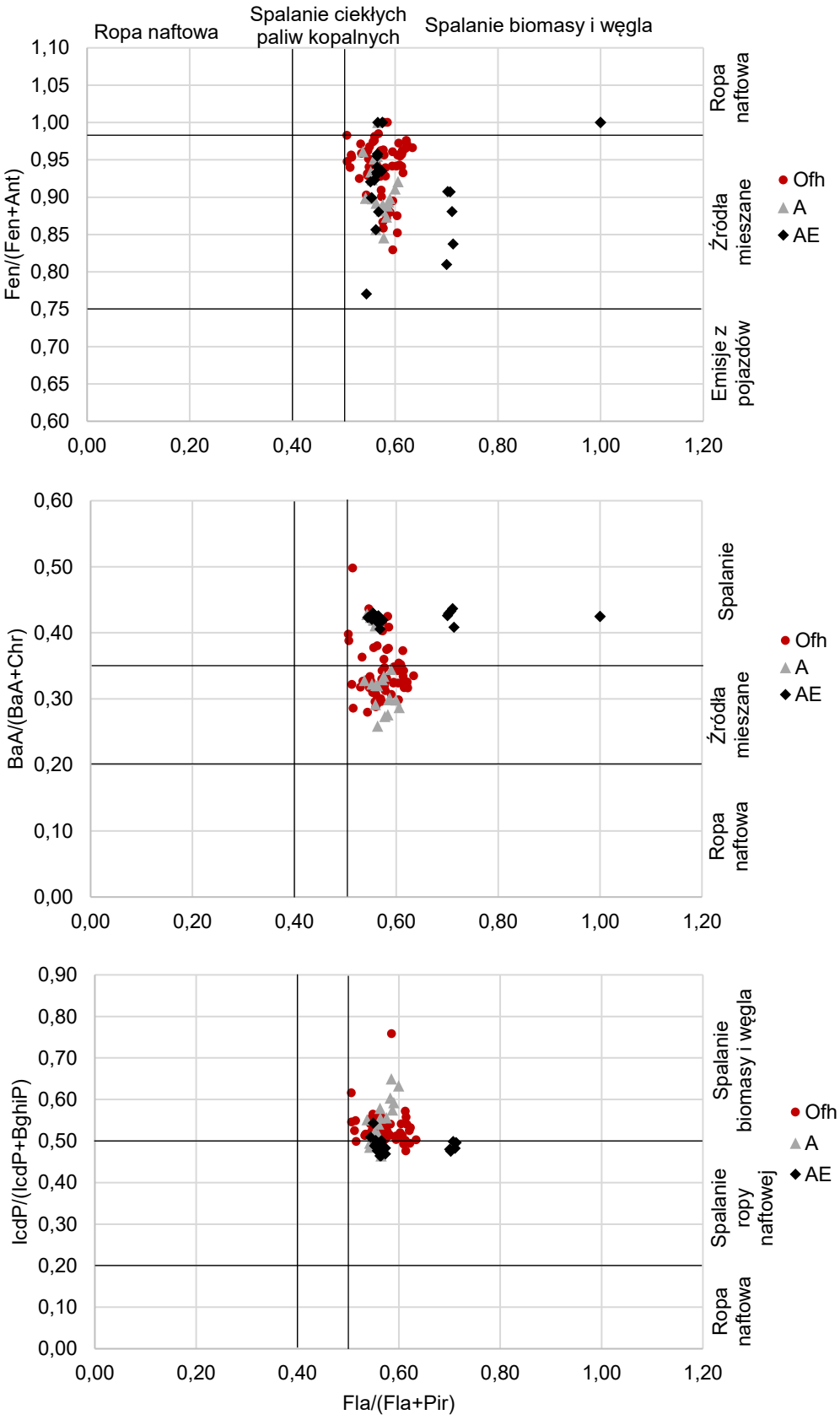
Zmienność stężeń WWA w profilu glebowym wpływają również na zmiany wskaźników diagnostycznych, dlatego obliczono je dla poszczególnych (pod)podpoziomów glebowych. Wyliczone wskaźniki diagnostyczne wskazują na podobne źródła pochodzenia WWA: spalanie biomasy, węgla i ropy naftowej – na podstawie otrzymanych wyników w tabeli 21 (porównanych z tabelą 13, ryciną 17 oraz danych z podrozdziału 4.6). Niektóre z otrzymanych wskaźników różnią się istotnie statystycznie (jednokierunkowa analiza wariancji Kruskala-Wallisa i test mediany) między badanymi (pod)poziomami (tabela 21). Uzyskane w niniejszej pracy wartości współczynników diagnostycznych WWA potwierdzają wartości literaturowe otrzymane z innych obszarów w Polsce, które wskazują na pochodzenie WWA głównie z emisji z pojazdów i ze spalania węgla. Wyniki dla współczynników

Fla/(Fla+Pir) i Ind/(Ind+BghiP) w ponad 90% są równe lub większe niż 0,5, co wskazuje na pochodzenie ze spalania biomasy i węgla kamiennego. Obliczone wartości wskaźnika BaA/(BaA+Chr) oscylują między 0,26 a 0,50, co wskazuje, że badane WWA pochodzą ze spalania paliw kopalnych i źródeł mieszanych. Wyniki te są spójne z danymi uzyskanymi z innych regionów Polski. Maliszewska-Kordybach i współautorzy (2009) dla współczynnika IcdP/(IcdP+BghiP) otrzymali wartości wskazujące na pochodzenie WWA ze spalania biomasy i węgla kamiennego, natomiast wskaźnik Fla/Pir wskazywał na spalanie/pirolizę. Podobne wyniki uzyskali Oleszczuk i Pranagal (2007) dla współczynników Fen/Ant, Fl/Pir, i Fla/(Fla+Pir), jak również Łyszczarz i współautorzy (2024a) na podstawie wskaźników Fl/(Fl+Pir), BaA/(BaA+Chr) i IcdP/(IcdP+BghiP). Z kolei Siudek i Frankowski (2018) otrzymali wartości (BaA/(BaA+Chr)) wskazujące na źródła mieszane, ropopochodne i pirogeniczne ze znacznym udziałem emisji z komunikacji. Podobne wyniki dotyczące pochodzenia WWA uzyskano również w innych krajach europejskich. Przykładowo, w Czechach dla próbek z poziomów, wartości wskaźników diagnostycznych Fl/(Fl+Pir), Fla/(Fla+Pir), BaA/(BaA+Chr), IcdP/(IcdP+BghiP) oraz Ant/(Ant+Fen) wskazały na źródła pirogeniczne oraz spalanie węgla i biomasy (Plachá i in. 2009). Analogiczne wyniki na podstawie wskaźników Fla/(Fla+Pir), BaA/(BaA+Chr), IcdP/(IcdP+BghiP) otrzymano we Francji (Froger i in. 2021). Również w Szwajcarii, wykorzystując wskaźniki: Ant/(Ant+Fen), Fl/(Fl+Pir), BaA/(BaA+Chr) wykazano przewagę źródeł pirogenicznych (Brändli i in. 2008; Bucheli i in. 2004).

Tabela 21. Zakresy wskaźników diagnostycznych WWA obliczone dla badanych (pod)poziomów glebowych.

	Ofh	**A**	**AE**	**p***
Fl/(Fl+Pir)	0,01-0,53	0,02-0,63	0,14-1,00	p<0,05
Ant/(Ant+Fen)	0,01-0,17	0,04-1,00	0,04-1,00	p<0,05:Ofh-A, Ofh-AE
Fen/Ant	4,86-65,8	5,48-24,6	3,35-22,6	p<0,05: Ofh-A, Ofh-AE
Fla/Pir	1,03-1,73	1,16-12,1	1,19-2,48	p>0,05
Fen/(Fen+Ant)	0,83-1,00	0,50-1,00	0,77-1,00	p<0,05: Ofh-A
BaA/(BaA+Chr)	0,28-0,50	0,26-0,43	0,41-0,44	p<0,05: Ofh-AE, A-AE
IcdP/(IcdP+BghiP)	0,48-0,76	0,42-0,65	0,46-0,54	p<0,05: Ofh-AE, A-AE
Fla/(Fla+Pir)	0,51-0,63	0,54-1,25	0,54-1,00	p>0,05
(3-pierśc.+4-pierśc.)/ΣWWA	0,40-0,80	0,27-1,00	0,27-1,00	p<0,05: A-AE

*wartość p wskazuje na obecność lub brak różnicy między (pod)poziomami



Ryc. 17. Wykresy rozkładu wybranych stosunków WWA w poszczególnych (pod)poziomach (Ant – antracen, BaA – benzo[a]antracen, BghiP – benzo[g,h,i]perylen, Chr – chryzen, Fla – fluoranten, IcdP – indeno[1,2,3-c,d]piren, Fen – fenantren, Pir – piren).

Uzyskane wskaźniki oparte na 3-pierścieniowych WWA – Fen/Ant, Ant/(Ant+Fen), Fl/(Fl+Pir) charakteryzują się największą zmiennością, bez względu na (pod)poziom glebowy. Potwierdza to, że procesy ich transformacji i biodegradacji w glebach są bardzo dynamiczne. Z drugiej strony zmienność wskaźnika IcdP/(IcdP+BghiP) maleje od podpoziomu Ofh przez poziom A do AE. Jest ona mniejsza niż zmienność wskaźnika BaA/(BaA+Chr), co wynika z większej stabilności chemicznej i mniejszej mobilności IcdP oraz BghiP w porównaniu z BaA i Chr, przez co stosunek ten zmienia się wolniej j (Han i in. 2020; Lau i in. 2010; Singh, Singh 2025; Wilcke 2000; Zhang, Fan 2016).

WWA o dużej masie cząsteczkowej są odporne na degradację biologiczną i chemiczną. W badanych próbkach udział 3- i 4-pierścieniowych WWA w całkowitej zawartości WWA, wyrażony stosunkiem (3+4-pierśc.)/ΣWWA, wynosił odpowiednio 0,40-0,80 w podpoziomie Ofh oraz 0,27-1,00 w poziomach A i AE. Wskazuje to na istotny udział związków o większej liczbie pierścieni w puli WWA, co jest zgodne z ich większą trwałością i tendencją do akumulacji w powierzchniowych warstwach gleb. Otrzymane wyniki mogą wskazywać, że podpoziom Ofh tworzy niejako „naturalną gąbkę" i działa jak bariera geochemiczna względem ciężkich WWA, ograniczając ich migrację w głąb profilu glebowego. Uzyskane wartości dla współczynników wyznaczonych dla poszczególnych (pod)poziomów glebowych potwierdzają, że w warunkach wyraźnej stratyfikacji pionowej interpretacja źródeł zanieczyszczenia powinna być prowadzona oddzielnie dla każdego (pod)poziomu, zwłaszcza w przypadku poziomów wzbogaconych w materię organiczną. W przeciwnym razie możliwe jest uzyskanie rozbieżnych wniosków dotyczących pochodzenia WWA, co ilustruje m.in. zmienność wskaźnika BaA/(BaA+Chr) (ryc. 17).

6.3. Wpływ rodzaju lasu i wysokości nad poziomem morza na właściwości podpoziomu Ofh

Czynnikami, które mogą wpływać na właściwości podpoziomu Ofh, które były rozpatrywane w niniejszej pracy były: (1) rodzaj lasu oraz (2) wysokość nad poziomem morza. Rodzaj lasu wpływa na rodzaj powstającej próchnicy glebowej (*vide* podrozdział 2.1), która z kolei ma odmienny skład, właściwości, czy też aktywność mikrobiologiczną. Wszystkie te parametry wpływają na jej właściwości sorpcyjne i akumulację związków o charakterze nieorganicznym i organicznym (Filep i in. 2025; Lasota i in. 2020). Z kolei różna wysokość to różna wilgotność i temperatura, które wpływają na tempo rozkładu materii organicznej. W celu oszacowania wpływu rodzaju lasu stanowiska badawcze w obszarze nr 1 zlokalizowane były

w obrębie lasu liściastego (stanowiska 1-10) i iglastego (stanowiska 11-20). Z kolei w obszarze badawczym nr 2 wytypowane stanowiska różniły się położeniem nad poziomem morza. Obszar badawczy nr 2 reprezentował las mieszany składający się z buków, dębów, jodeł i sosen. Stanowiska 1-4 i 12-20 były położone na niższych wysokościach od 259 do 299 m n.p.m., a stanowiska 5-11 na wyższych wysokościach od 305 do 391 m n.p.m. Wyniki, z podziałem względem tych dwóch kryteriów (rodzaj lasu, wysokość n.p.m.) zamieszczono w tabeli 22.

Próbki z podpoziomu Ofh pobrane z lasu liściastego charakteryzowały się wyższym pH, CEC, PEW, niższym stosunkiem C/N i wyższymi stężeniami pierwiastków (Cd, Hg, Pb, S, K, Ca, Ti, Mn, Zn) (tabela 22). Istotne statystycznie różnice otrzymano dla pH, PEW, CEC, Ca, Cd, Hg i Mn. Uzyskane wyniki potwierdzają, że tworząca się w tego typu lasach próchnica typu mull, powstająca w warunkach wysokiej aktywności mikrobiologicznej i szybkiego rozkładu materii organicznej, sprzyja formowaniu się kompleksów metal-materia organiczna. Istotne znacznie ma również wyższe pH, które zwiększa efektywność wiązania metali z materią organiczną (Błońska i in. 2016a, 2024; Filep i in. 2025; Lasota i in. 2020; Ma i in. 2022; Obrist i in. 2011; Osman 2013).

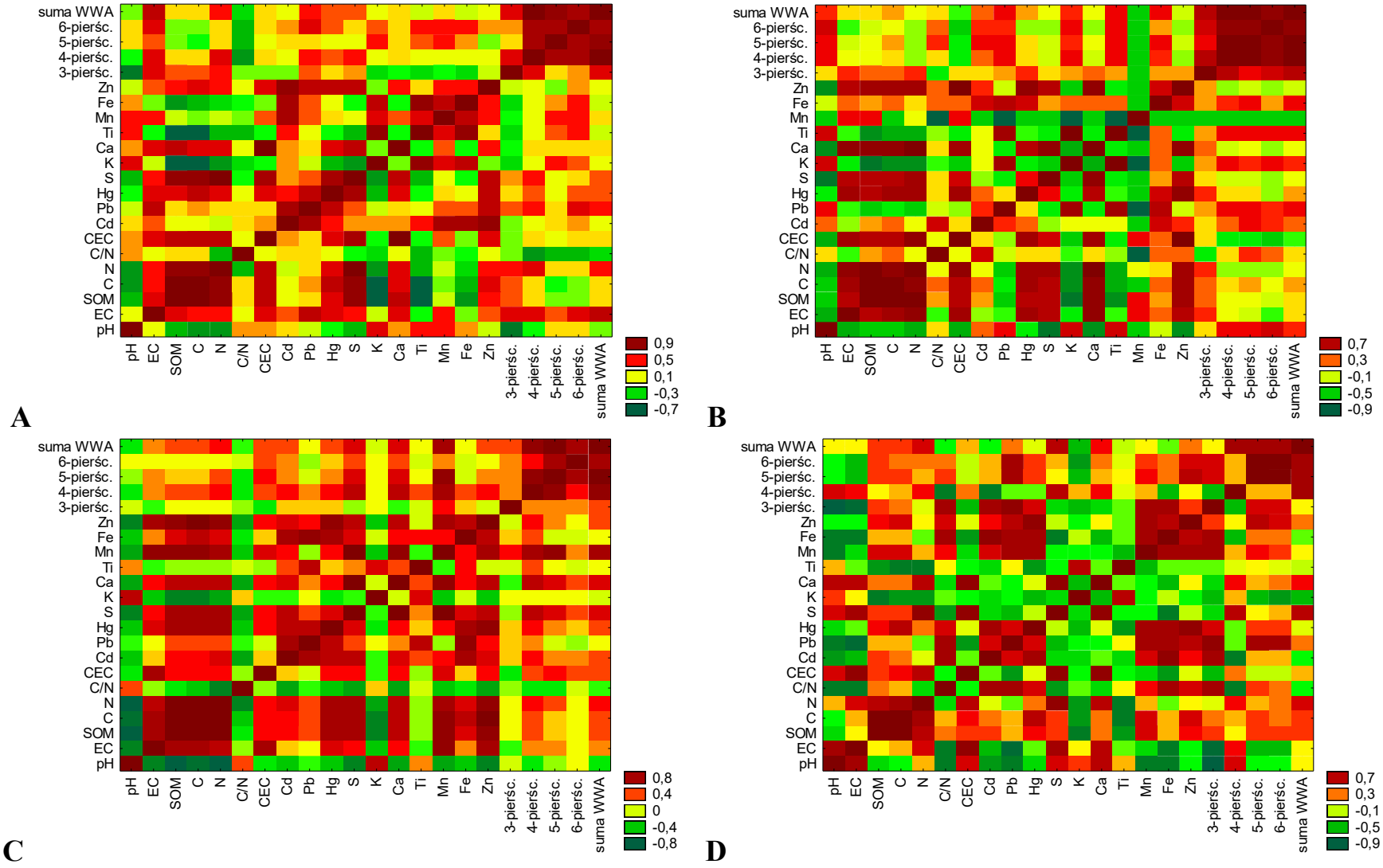
W przypadku próbek z lasu iglastego niższe pH i wyższy stosunek C/N sugeruje występowanie próchnicy typu mor, charakterystycznej dla tego typu lasów, bogatej w grupy karboksylowe i fenolowe (Błońska i in. 2016b; Błońska, Lasota 2017b). Cechuje się ona niską aktywnością mikroorganizmów, a niższe pH sprzyja większej mobilności metali (Lasota i in. 2020). Potwierdzeniem tego są wyższe stężenia oznaczanych pierwiastków w próbkach z lasu liściastego (tabela 22). Ponadto stwierdzono wyraźne różnice w wartościach współczynników korelacji dla próbek z podpoziomu Ofh pochodzących z odmiennych typów drzewostanu (tabela A20, ryc. 18). Dotyczyły one relacji między Pb, Fe i Mn a parametrami glebowymi, takimi jak pH, SOM, CEC, zawartość C i N oraz stosunek C/N (tabela A20, ryc. 18). Może to wynikać z różnic w procesie rozkładu materii organicznej, a także w wiązaniu się minerałów ilastych z glebową materią organiczną (Lasota i in. 2020; Quenea i in. 2009).

Tabela 22. Średnie wartości badanych parametrów oraz ich zakresy w próbkach podpoziomu Ofh pobranych z różnego rodzaju lasu i różnej wysokości nad poziomem morza.

			pH	PEW [µS/cm]	SOM [%]	C [%]	N [%]	C/N	CEC [cmol+/kg]	Cd [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	S [mg/kg]
1	**Las liściasty n=10**	Zakres	4,6-6,4	221-981	32,0-70,0	18,3-38,8	0,53-1,28	25,4-44,7	85,4-125	0,863-2,10	0,144-0,289	34,7-82,1	1010-3190
		Średnia±σ	**5,65±0,60**	**602±227**	52,5±13,8	30,2±7,53	**0,90±0,25**	34,3±6,08	**103±12,4**	**1,27±0,410**	**0,206±0,040**	**52,3±17,0**	**2001±607**
	Las iglasty n=10	Zakres	3,5-4,6	183-576	33,5-80,7	21,1-43,6	0,60-1,13	34,9-45,8	68,8-93,8	0,450-1,16	0,117-0,186	30,9-72,8	1480-2070
		Średnia±σ	3,99±0,34	327±122	**57,3±16,3**	**32,7±7,83**	0,87±0,19	**37,5±3,36**	76,8±7,24	0,711±0,264	0,150±0,024	49,7±14,7	1811±194
2	**Niższe wysokości n=13**	Zakres	4,0-5,4	173-624	28,2-83,4	20,7-44,1	0,55-1,39	29,0-41,8	67,4-94,0	0,618-1,95	0,069-0,202	27,6-115	1260-2860
		Średnia±σ	4,55±0,45	293±132	**52,2±18,0**	**30,5±7,77**	0,86±0,26	**36,0±3,56**	78,0±6,96	1,08±0,380	0,140±0,038	54,0±23,3	1957±500
	Wyższe wysokości n=7	Zakres	5,0-7,0	257-848	31,1-59,9	19,4-35,7	0,82-1,56	19,5-28,3	83,9-120	1,77-5,31	0,151-0,309	59,0-178	1900-2870
		Średnia±σ	**6,26±0,67**	**484±225**	48,8±10,7	29,0±6,17	**1,19±0,26**	24,7±3,65	**102±15,1**	**3,18±1,28**	**0,210±0,050**	**94,0±40,5**	**2404±414**

			K [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Ti [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]	3-pierśc. WWA [µg/kg]	4-pierśc. WWA [µg/kg]	5-pierśc. WWA [µg/kg]	6-pierśc. WWA [µg/kg]	Σ16 WWA [µg/kg]
1	**Las liściasty n=10**	Zakres	2940-5140	28190-74800	750-2350	80,0-1200	2530-6990	90,0-220	259-475	296-686	276-500	174-317	1004-1905
		Średnia±σ	**4295±752**	**44867±13426**	**1368±578**	**356±310**	**4259±1583**	**145±46,5**	345±68,2	506±141	385±71,2	238±50,7	1474±272
	Las iglasty n=10	Zakres	2340-5330	12320-26330	750-1270	<LOD-130	2360-4410	70,0-170	188-551	318-990	252-646	156-350	984-2324
		Średnia±σ	3756±876	17876±4171	978±184	53,3±54,3*	3310±631	110±27,9	**361±97,5**	**565±239**	**449±147**	**264±79,8**	**1640±504**
2	**Niższe wysokości n=13**	Zakres	2840-5260	10460-30190	820-1730	<LOD-470	1860-4790	70,0-210	236-584	304-715	262-541	199-501	1150-2146
		Średnia±σ	3825±724	18748±6690	1200±297	205±140*	3265±824	130±47,1	**388±94,3**	519±103	365±83,5	294±107	1567±294
	Wyższe wysokości n=7	Zakres	4520-8380	23030-61940	1530-3880	<LOD-1720	2560-5170	130-430	303-442	307-723	323-609	248-599	1414-2141
		Średnia±σ	**6374±1314**	**42741±15908**	**2206±844**	**1200±386***	**4009±976**	**221±111**	375±48,5	519±132	**477±85,9**	**457±108**	**1828±250**

n – liczba próbek z podpoziomu Ofh; *obliczone dla wyników powyżej LOD



Ryc. 18. Macierz korelacji rang Spearmana dla: A – lasu liściastego, B – lasu iglastego, C – niższe wysokości n.p.m., D – wyższe wysokości n.p.m.

Wyższe pH próbek z lasu liściastego może wiązać się m.in. z intensywnym obiegiem biogenicznych kationów np. wapnia, magnezu, potasu czy sodu, co prowadzi do wyższych wartości PEW, wskutek zwiększonego udziału rozpuszczalnych soli tych pierwiastków (Desie i in. 2021; Gruba, Mulder 2015). Zgodnie z uzyskanymi wynikami, wyższe zawartości zarówno dla Ca i K otrzymano w próbkach pochodzących z lasu liściastego (tabela 22). Wyższe wartości CEC mogą wynikać z większej liczby ujemnie naładowanych miejsc wiązania kationów, przy czym mechanizm ten jest silnie zależny od pH (Gruba, Mulder 2015; Ramos i in. 2018). Podpoziom Ofh w lasach liściastych może się charakteryzować większą szybkością wymiany jonowej, ale mniejszą zdolnością długotrwałego wiązania WWA (Błońska i in. 2016b), co można zaobserwować w otrzymanych wynikach (tabela 22) – niższe wartości WWA występują w próbkach podpoziomu Ofh pochodzących z lasu liściastego w porównaniu do lasu iglastego.

W próbkach Ofh pobranych z lasu liściastego i iglastego występują istotne dodatnie korelacje między poszczególnymi WWA (tabela A20, ryc. 18). W podpoziomie Ofh w lesie liściastym stwierdzono istotną statystycznie dodatnią korelację między sumą WWA a frakcją WWA 4-, 5- i 6-pierścieniowych, a także między sumą WWA a PEW. Jednocześnie pH wykazywało istotną statystycznie ujemną korelację z WWA 3-pierścieniowymi (tabela A20, ryc. 18). Wyniki te potwierdzają, że parametry fizykochemiczne wpływają na stabilizację kompleksów WWA z materią organiczną gleb, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi (Cui i in. 2020; Ukalska-Jaruga, Smreczak 2020). Ujemna zależność między pH a zawartością WWA 3-pierścieniowych sugeruje, że wzrost pH może sprzyjać biodegradacji lżejszych WWA, co w konsekwencji prowadzi do ich niższych stężeń przy wyższych wartościach pH (Mackiewicz-Walec, Krzebietke 2020).

Próbki z podpoziomu Ofh ze stanowisk położonych na wyższych wysokościach n.p.m. cechowały się mniejszą miąższością i luźniejszą strukturą. Zawartość glebowej materii organicznej była mniejsza w porównaniu z próbkami ze stanowisk położonych na niższych wysokościach n.p.m., jednak różnica ta nie była istotna statystycznie ($p>0,05$). Różnice istotnie statystycznie ($p<0,05$) otrzymano dla pH, PEW, N, C/N, CEC, Cd, Pb, Hg, K, Ca, Ti, Mn, Zn, 5- i 6-pierścieniowych WWA. Niższe średnie wartości CEC (nisko 78,0±6,69 cmol+/kg, wysoko 102±15,1 cmol+/kg) w próbkach pobranych ze stanowisk położonych na niższych wysokościach n.p.m. wskazują na mniejszy udział aktywnych grup funkcyjnych, a co za tym idzie na mniejszą zdolność kompleksowania metali, co potwierdzają niższe stężenia większości oznaczanych pierwiastków w tych próbkach (Li i in. 2022c). Dla przykładu zawartości Cd, Hg, Pb, Zn były od 1,5 do 3 razy niższe niż w próbkach pobranych ze stanowisk położonych na wyższych wysokościach n.p.m. (tabela 22). Wyższe wartości CEC i pH w próbkach

ze stanowisk położonych na wyższych wysokościach n.p.m. mogą odzwierciedlać większe wysycenie kompleksu sorpcyjnego kationami zasadowymi i większą stabilnością kompleksów humusowo-mineralnych (Błońska, Lasota 2017b).

Tempo mineralizacji materii organicznej spada wraz z wysokością, co sprzyja powstawianiu próchnicy o większym udziale frakcji zhumifikowanej (Staszel i in. 2021; Wang i in. 2019), która „chętniej" będzie wiązać WWA, co potwierdziły również uzyskane wyniki (tabela 22). Jednocześnie wzrost zawartości pierwiastków śladowych i głównych może również być efektem silniejszego wiązania z materią organiczną o bardziej aromatycznej strukturze oraz mniejszej mobilności pierwiastków w przypadku niższej temperatury i większej wilgotności na wyższych wysokościach (Dinakaran i in. 2018). Wyjaśnieniem tego zjawiska może być fakt, że zanieczyszczenia mogą być przenoszone drogą powietrzną na duże odległości i osadzają się w glebach szczególnie w wyżej położonych stanowiskach. Dorocki i Korzeniowska (2023) obserwowali wzrost stężeń pierwiastków (w powierzchniowej warstwie gleby, do 10 cm) tylko do wysokości ok. 700-800 m n.p.m. (Dołęgowska i in. 2021; Dorocki, Korzeniowska 2023; Korzeniowska, Krąż 2020; Migaszewski 1998; Migaszewski i in. 2001, 2002; Migaszewski, Pasławski 1996; Obrist i in. 2011).

Analiza współczynników korelacji rang Spearmana wykazała, że próbkach pobranych ze stanowisk położonych na niższych wysokościach n.p.m. występuje istotna statystycznie dodatnia korelacja między 4-, 5-pierścieniowymi WWA, ΣWWA a Ca, oraz między S i 4-pierścieniowymi WWA i Mn a 5-pierścieniowymi WWA (tabela A20, ryc. 18). Jony wapnia mogą pełnić funkcję „mostka" kationowego między grupami karboksylowymi SOM a cząsteczkami WWA (An i in. 2022; Wan i in. 2017). Mangan w formie tlenków uczestniczy w oksydacyjnych przemianach WWA i może stabilizować 5- i 6-pierścieniowe WWA (Li i in. 2021). Natomiast obecność siarki w korelacji z 4-pierścieniowymi WWA może wskazywać na wspólne pochodzenie ze spalania paliw kopalnych lub sorpcję sulfo-pochodnych WWA (Ravindra i in. 2008; Srogi 2007). Takich zależności nie otrzymano dla próbek pobranych ze stanowisk położonych na wyższych wysokościach n.p.m. (tabela A20, ryc. 18). Ujemne istotne statystycznie korelacje pomiędzy 3-pierścieniowymi WWA a pH i PEW w próbkach ze stanowisk położonych na wyższych wysokościach n.p.m. sugerują, że w glebach o niższym pH następuje silniejsza sorpcja do labilnych frakcji materii organicznej lub też akumulacja na skutek ograniczonej biodegradacji WWA (Liang i in. 2006). Dodatnie korelacje 3-pierścieniowych WWA z Cd i Pb mogą wynikać z roli tych metali przy tworzeniu kompleksów SOM-metal-WWA, co zostało opisane przez An i in. 2022, Lu i in. 2014 oraz Wang i in. 2015. Metale bowiem mogą stabilizować WWA w glebie poprzez oddziaływanie kation-π lub sorpcję

wielowarstwową (Li i in. 2021). Natomiast ujemna korelacja 4-pierścieniowych WWA z Cd wskazuje, że w miejscach o wyższej zawartości Cd mogą występować procesy wymywania lub sorpcji, które ograniczają wgłębną migrację tych WWA. Dodatnia zależność między 5-pierścieniowymi WWA i Pb oraz silna współzależność między 5- i 6-pierścieniowymi WWA mogą wskazywać na podobne mechanizmy sorpcji, ponieważ 5- i 6-pierścieniowe WWA wykazują wysokie powinowactwo do powierzchni mineralno-organicznych szczególnie w obecności ołowiu (Wan i in. 2017; Zhao i in. 2023).

Wysokość nad poziomem morza nie jest jedynym czynnikiem, który należy brać pod uwagę omawiając właściwości podpoziomu Ofh i jego właściwości akumulacyjne względem pierwiastków, a także WWA, ponieważ oprócz niego mogą wpływać m.in. roślinność, nachylenie stoków, odległość od źródeł zanieczyszczeń i kierunek wiatru, które są często bardziej znaczące niż samo wzniesienie terenu (Ding i in. 2017; Ma i in. 2022; Miśkowiec 2022). Otrzymane wyniki są zgodne z otrzymanymi przez Karatotevę (2016), która zanotowała wyższe zawartości Mg, Fe, Na, Mn, Cu, Pb i Zn w lesie bukowym w porównaniu z lasem sosnowym (las bukowy: Zn 84 mg/kg, Pb 51 mg/kg, Mn 1750 mg/kg; las sosnowy: Zn 51 mg/kg, Pb 43 mg/kg, Mn 900 mg/kg) (Karatoteva 2016). Natomiast Lasota i współautorzy (2020) otrzymali wyższe stężenia Cd w lesie świerkowym niż w sosnowym i dębowym, ale profil glebowy w tych przypadkach nie był jednakowy (zamiast podpoziomu Ofh autorzy pobrali podpoziomy Of, Oh, Olf), co mogło wpłynąć na różnice w otrzymanych wynikach (Lasota i in. 2020). Łyszczarz i współautorzy (2024a) odnotowali wyższe średnie zawartości Cd i Zn w poziomach organicznych w lesie liściastym, co potwierdziły również wyniki otrzymane w niniejszych badaniach. Otrzymane wartości są również zgodne z uzyskanymi przez Richardson i Friedland (2015).

Otrzymane wyższe zawartości WWA w próbkach podpoziomu Ofh pobranych z lasu iglastego (sosnowego) (tabela 22) wykazują taki sam trend jak w badaniach przeprowadzonych przez Łyszczarza i współautorów (2022), którzy otrzymali sumy WWA wyższe w próbkach gleb pod drzewostanami sosnowymi, niż liściastymi czy mieszanymi (sosnowy 3805 µg/kg, mieszany 3087 µg/kg, dębowy 2936 µg/kg) (Łyszczarz i in. 2022). Jak już wspomniano wcześniej zgodnie z literaturą, niższe pH sprzyja wolniejszemu rozkładowi materii organicznej oraz niższej aktywności enzymatycznej i mikrobiologicznej w glebach z lasów iglastych, co przekłada się występowanie próchnicy typu mor, która sprzyja gromadzeniu się WWA m.in. poprzez tworzenie wiązań π-π z 5- i 6-pierścieniowymi WWA w strukturach materii organicznej (Liang i in. 2006). Niskie wartości CEC mogą również wskazywać na występowanie mechanizmów sorpcji niejonowej, związanych głównie z aromatycznymi strukturami SOM

(Kanaly, Harayama 2000). Natomiast w podpoziomie Ofh z lasu liściastego jest wyższa aktywność biologiczna i enzymatyczna, co prowadzi do zmniejszonej ich akumulacji (Lasota, Błońska 2018; Lasota i in. 2021b; Łyszczarz i in. 2021, 2022).

Wysokość nad poziomem morza może stanowić istotny czynnik kształtujący zawartość WWA w glebie. Z jednej strony ukształtowanie terenu może sprzyjać zwiększonej depozycji zanieczyszczeń i pełnić rolę swoistej „bariery" dla transportu atmosferycznego, z drugiej jednak wpływ wysokości należy rozpatrywać łącznie z innymi procesami, których intensywność i kierunek zmieniają się wraz z wysokością (Migaszewski 1998; Riaz i in. 2019). Znaczenie mają również uwarunkowania lokalne, w tym temperatura i wielkość opadów, które modyfikują zarówno tempo przemian materii organicznej, jak i efektywność zatrzymywania WWA w glebie (Łyszczarz i in. 2021; Wang i in. 2018). W niniejszej pracy próbki pobrano z wysokości do ok. 400 m n.p.m. Mogło to nieznacznie wpływać na zawartość WWA w badanych próbkach z podpoziomu Ofh. WWA są skuteczniej zatrzymywane i akumulowane w wyżej położonych, chłodniejszych partiach obszarów górskich (Wang i in. 2019). Taką zależność zaobserwowali Pichler i współautorzy (1996) na wysokości około 770 m n.p.m. w górach Fichtelgebirge, gdzie w próbkach gleby dominowały WWA o większych masach cząsteczkowych. Autorzy wiązali to m.in. z depozycją mgły, która może intensyfikować osadzanie WWA na powierzchni gleby i wpływać na ich rozkład w profilu glebowym (Pichler i in. 1996).

Rodzaj lasu będzie wpływał na zawartość pierwiastków i WWA w podpoziomie Ofh, ponieważ wiąże się z odmiennym typem próchnicy oraz różnym tempem rozkładu materii organicznej, co przekłada się na jej skład i właściwości. W przypadku wysokości nad poziomem morza należy również wziąć uwagę warunki lokalne jak temperatura, ilość opadów, typ roślinności, nachylenie stoków, nasłonecznienie czy kierunek wiatru. Jednak bez względu na typ drzewostanu i położenie stanowisk badawczych nad poziomem morza, podpoziom Ofh wykazywał wzbogacenie w Cd, Hg, Zn, WWA, a także w niektórych przypadkach Pb w porównaniu z poziomami podścielającymi, co potwierdza, ze posiada on cechy potencjalnego geoindykatora względem oznaczanych zanieczyszczeń.

Wnioski

Uzyskane wyniki badań przeprowadzonych na 130 próbkach gleb pobranych z poziomów glebowych (podpoziom Ofh, poziomy A i AE), potwierdziły postawione hipotezy badawcze:

- podpoziom Ofh może pełnić rolę geoindykatora jakości gleb w strefie umiarkowanej względem wybranych pierwiastków śladowych oraz WWA;
- niezależnie od rodzaju lasu oraz położenia stanowisk, związanego z wysokością nad poziomem morza, podpoziom Ofh wykazuje wzbogacenie w WWA oraz Cd, Hg i Zn, a w niektórych przypadkach także w Pb, względem niżej położonych poziomów A i AE;
- efektywność sorpcji jest zależna od właściwości fizykochemicznych podpoziomu Ofh, w szczególności pH, zawartości materii organicznej i porowatej struktury.

Wykazano również, że:

- akumulacja Hg i Zn była związana z zawartością materii organicznej, natomiast w przypadku Cd istotną rolę odgrywało pH gleby. W przypadku Pb nie stwierdzono jednoznacznej zależności ani od pH, ani od zawartości materii organicznej, co sugeruje, że jego sorpcja mogła być warunkowana również innymi czynnikami, w tym obecnością frakcji mineralnej. Zależność ta może wyjaśniać najwyższe zawartości Pb stwierdzone w poziomie A;
- oprócz wzbogacenia w wyżej wymienione pierwiastki śladowe, podpoziom Ofh charakteryzował się także wyższymi zawartościami S, Ca i Mn w porównaniu z poziomami podścielającymi;
- obliczone wartości tła geochemicznego (GB) oraz wskaźników geochemicznych (LEF, I_{geo}) różniły się w zależności od badanego (pod)poziomu. Wyniki te wskazują, że interpretacja wartości uzyskanych dla próbek pobranych z różnych (pod)poziomów glebowych, szczególnie wzbogaconych w materię organiczną, bez uwzględnienia ich specyficznych właściwości może prowadzić do błędnej oceny gleby jako zanieczyszczonej. Uzyskane wartości wskazywały jedynie na minimalne wzbogacenie w Zn, Cd, Pb i Hg i nie świadczyły o zanieczyszczeniu badanych obszarów;
- badane (pod)poziomy różniły się procentowym udziałem poszczególnych grup WWA: ciężkie, 6-pierścieniowe WWA dominowały w podpoziomie Ofh, 4- i 5-pierścieniowe w poziomie A, natomiast lekkie, 3-pierścieniowe WWA w poziomie AE. Wyniki te wskazują na zróżnicowane zachowanie poszczególnych grup WWA w obrębie profilu

glebowego oraz sugerują, że podpoziom Ofh pełni funkcję naturalnej bariery ograniczającej migrację, zwłaszcza cięższych WWA;

- brak korelacji zawartości WWA z pH i zawartością materii organicznej w podpoziomie Ofh wskazuje, że o zatrzymywaniu tych związków decydują również inne czynniki. Istotne znaczenie może mieć także porowata struktura tego podpoziomu. Z kolei na sorpcję WWA w niżej położonym poziomie A wpływają głównie pH, obecność materii organicznej oraz udział frakcji mineralnej;
- obliczone wskaźniki diagnostyczne różniły się istotnie pomiędzy poszczególnymi (pod)poziomami glebowymi, co potwierdza konieczność ich rozróżniania w badaniach, zwłaszcza w przypadku poziomów wzbogaconych w materię organiczną;
- na podstawie obliczonych wskaźników diagnostycznych wykazano, że głównymi źródłami WWA były procesy spalania węgla, paliw ropopochodnych oraz biomasy.

Uzyskane wyniki potwierdzają również, że w glebach o wyraźnej stratyfikacji pionowej ocena ich jakości powinna opierać się na analizie próbek pobranych z poszczególnych (pod)poziomów glebowych, a nie jedynie z określonej głębokości. Takie podejście pozwala na bardziej wiarygodną ocenę rzeczywistego stopnia zanieczyszczenia.

Perspektywy badawcze:

Uzyskane wyniki stanowią istotny punkt wyjścia do dalszych badań nad właściwościami geoindykacyjnymi podpoziomu Ofh oraz czynnikami warunkującymi sorpcję pierwiastków śladowych i WWA w tym podpoziomie.

Przeprowadzone analizy pozwoliły również na sformułowanie kolejnych pytań badawczych dotyczących mechanizmów odpowiedzialnych za akumulację tych związków w podpoziomie Ofh. Prawdopodobnie szczególne znaczenie mogą mieć właściwości materii organicznej, w tym udział i rodzaj frakcji węgla organicznego, stopień porowatości, a także parametry środowiskowe, takie jak potencjał oksydacyjno-redukcyjny oraz aktywność mikroorganizmów. Weryfikacja tych zależności wymaga rozszerzenia zakresu badań o oznaczenie frakcji węgla organicznego, wyznaczenie porowatości całkowitej, określenie parametrów redoks oraz ocenę aktywności mikrobiologicznej i enzymatycznej, w tym aktywności enzymów glebowych, np. dehydrogenaz, fosfataz i ureazy, uczestniczących w rozkładzie materii organicznej oraz obiegu składników pokarmowych. Istotne jest również rozszerzenie zakresu badań poprzez zwiększenie liczby próbek pochodzących z innych obszarów Polski oraz różnych typów zbiorowisk leśnych, co pozwoliłoby ocenić wpływ składu gatunkowego, lokalnych warunków

klimatycznych i geologicznych na właściwości podpoziomu Ofh. Analiza powyższych parametrów umożliwiłaby weryfikację postawionych hipotez i bardziej jednoznaczną ocenę przydatności podpoziomu Ofh jako wskaźnika jakości gleb.

Bibliografia

1. Ahmad A., Martsinovich N. (2022). Modelling the strength of mineral-organic binding: organic molecules on the α-Al_2O_3(0001) surface. *RSC Advances*, 12, s. 27604-27615. DOI: 10.1039/D2RA04742J

2. Aichner B., Bussian B.M., Lehnik-Habrink P., Hein S. (2015). Regionalized concentrations and fingerprints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in German forest soils. *Environmental Pollution,* 203, s. 31-39. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.03.026

3. Akhmetova G.V., Novikov S.G., Moshkina E.V., Medvedeva M.V., Solodovnikov A.N., Saraeva A.K., Nikerova K.M. (2024). Estimation of carbon stocks in forest litter of middle-taiga forests of Eastern Fennoscandia. *Eurasian Soil Science,* 57, 11, s. 1819-1833. DOI: 10.1134/S1064229324601951

4. Akyüz M., Çabuk H. (2010). Gas-particle portioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of The Total Environment,* 408, 22, s. 5550-5558. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.07.063

5. Alloway B.J. (2013). Heavy metals in soils. Springer Dordrecht. Ebook ISBN: 978-94-007-4470-7. DOI: 10.1007/978-94-007-4470-7

6. An X., Li W., Lan J., Di X., Adnan M. (2022). Seasonal co-pollution characteristics of parent-PAHs and alkylated-PAHs in karst mining area soil of Guizhou, Southwest China. *Frontiers in Environmental Science,* 10, 990471. DOI: 10.3389/fenvs.2022.990471

7. Antoniadis V., Koliniati R., Efstratiou E., Petropoulos S. (2016). Effect of soils with varying degree of weathering and pH values on phosphorus sorption. *Catena*, 139, s. 214-219. DOI: 10.1016/j.catena.2016.01.008

8. Anwar C., Wonggo D., Mongi E., Dotulong V. (2025). Macro and micro nutrients in the soil of the mangrove forest area, Bunaken Marine Park. *Journal Ilmiah Platax,* 13(1), s. 174-181. DOI: 10.35800/jip.v13i1.60807

9. Araya S.N., Fogel M.L., Berhe A.A. (2017). Thermal alternation of soil organic matter properties: a systematic study to infer response of Sierra Nevada climosequence soils to forest fires. *Soil*, 3, s. 31-44. DOI: 10.5194/soil-3-31-2017

10. Augusto S., Máguas C., Matos J., Pereira M.J., Branquinho C. (2010). Lichens as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: a comparison with soil, air and pine needles. *Environmental Pollution*, 158, s. 483-489. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.08.016

11. Bahram, M., Hildebrand, F., Forslund, S.K., Anderson J.L., Soudzilovskaia N.A., Bodegom P.M., Bengtsson-Palme J., Anslan S., Coelho L.P., Harend H., Huerta-Cepas J., Medema M.H., Maltz M.R., Mundra S., Olsson P.A., Pent M., Polme S., Sunagawa S., Ryberg M., Tedersoo L., Bork P. (2018). Structure and function of the global topsoil microbiome. *Nature*, 560, s. 233-237. DOI: 10.1038/s41586-018-0386-6

12. Banach-Szott M., Debska B. (2008). Content of phenolic compounds in fulvic and humic acid fractions of forest soils. *Polish Journal of Environmental Studies,* 17, 4, s. 463-472.

13. Bandowe B.A.M., Wei C., Han Y., Cao J., Zhan C., Wilcke W. (2019). Polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated PAHs, nitrated PAHs and azaarenes) in soils from China and their relationship with geographic location, land use and soil carbon fractions. *Science of the Total Environment*, 690, s. 1268-1276. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.022

14. Barbieri M. (2016). The importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to evaluate the soil contamination. *Journal of Geology & Geophysics,* 5, 1, s. 1-4. DOI: 10.4172/2381-8719.1000237

15. Berg B. (2018). Decomposing litter; limit values; humus accumulation, locally and regionally. *Applied Soil Ecology*, 123, s. 494-508. DOI: 10.1016/j.apsoil.2017.06.026

16. Berger A.R. (1997). Assessing rapid environmental change using geoindicators. *Environmental Geology*, 32 (1), s. 36-44.

17. Berger A.R. (1998). Environmental Change, Geoindicators, and the Autonomy of Nature. *GSA Today*, 8(1), s. 3-8.

18. Berger A.R. (2006). Abrupt geological changes: Causes, effects, and public issues. *Quaternary International*, 151 (1), s. 3-9. DOI: 10.1016/j.quaint.2006.01.011

19. Berteigne M., Lefevre Y., Rose C. (1988). Accumulation de pollutants organiques (H.P.A.) dans les horizons humifères des sols. *European Journal of Forest Pathology*, 18(5), s. 310-318. DOI: 10.1111/j.1439-0329.1988.tb00218.x

20. Biache C., Mansuy-Huault L., Faure P. (2014). Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: implications for the source identifications. *Journal of Hazardous Materials*, 267, s. 31-39. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.036

21. Błońska E., Januszek K., Małek S., Wanic T. (2016b). Effect of serpentinite fertilizer on the chemical properties and enzyme activity of young spruce soils. *International Agrophysics,* 30, s. 401-414. DOI: 10.1515/intag-2016-0015

22. Błońska E., Lasota J. (2017a). β-Glucosidase activity of forest soil as an indicator of soil carbon accumulation. W: Soil Biological Communities and Ecosystem Resilience, s. 253-263. Springer International Publishing AG. DOI: 10.1007/978-3-319-63336-7

23. Błońska E., Lasota J. (2017b). Soil organic matter accumulation and carbon fractions along a moisture gradient of forest soils. *Forestes*, 8(11), 448. DOI: 10.3390/f8110448

24. Błońska E., Lasota J., Prażuch W., Ilek A. (2024). Stabilization of soil organic matter following the impact of selected tree species in temperate climate. *Catena*, 243, 108185. DOI: 10.1016/j.catena.2024.108185

25. Błońska E., Lasota J., Szuszkiewicz M., Łukasik A., Klamerus-Iwan A. (2016a). Assessment of forest soil contamination in Krakow surroundings in relation to the type of stand. *Environmental Earth Sciences,* 75, 1205. DOI: 10.1007/s12665-016-6005-7

26. Błońska E., Pająk M., Małek S., Januszek K. (2017). Effects of serpentinite fertilization with N, P, K fertilizers on soil properties and needle chemistry. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 48(6), s. 692-704. DOI: 10.1080/00103624.2017.1298785

27. Bogan B.W., Trbovic V. (2003). Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent: roles of total organic carbon, humin, and soil porosity. *Journal of Hazardous Materials,* 100(1-3), s. 285-300. DOI: doi:10.1016/S0304-3894(03)00134-1

28. Boguta P., Skic K., Baran A., Szara-Bąk M. (2022). The influence of the physicochemical properties of sediment on the content and ecotoxicity of trace elements in bottom sediments. *Chemosphere*, 287, 132366. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132366

29. Brändli R.C., Bucheli T.D., Ammann S., Desaules A., Keller A., Blum F., Stahel W.A. (2008). Critical evaluation of PAH source apportionment tools using data from the Swiss soil monitoring network. *Journal of Environmental Monitoring*, 10, s. 1278-1286. DOI: 10.1039/b807319h

30. Bryk M. (2023). Study on the physical properties of a forest Glossic Retisol developed from loess in the Lublin Upland, SE Poland. *Soil Science Annual,* 74(4), 174969. DOI: 10.37501/soilsa/174969

31. Bu Q.W., Zhang Z.H., Lu S., He F.P. (2009). Vertical distribution and environmental significance of PAHs in soil profiles in Beijing, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 31, s. 119-131. DOI: 10.1007/s10653-008-9171-z

32. Bucheli T., Blum F., Desaules A., Gustafsson Ö. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere*, 56, 1061-1076. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.06.002

33. Bucka F.B., Kölbl A., Uteau D., Peth S., Kögel-Knabner I. (2019). Organic matter input determines structure development and aggregate formation in artificial soils. *Geoderma*, 354, 113881. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.113881

34. Bunzl K., Kracke, W., Schimmack, W., Auerswald, K. (1995). Migration of fallout $^{239+240}$Pu, ^{241}Am and ^{137}Cs in the various horizons of a forest soil under pine. *Journal of Environmental Radioactivity,* 28, 1, s. 17-34. DOI: 10.1016/0265-931X(94)00066-6

35. Butler J.D., Butterworth V., Kellow S.C., Robinson H.G. (1984). Some observations on the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) content of surface soils in urban areas. *The Science of the Total Environment,* 33(1-4), s. 75-85. DOI: 10.1016/0048-9697(84)90382-6

36. Cao Y., Ma C., Yu H., Tan Q., Dhankher O.M., White J.C., Xing B. (2023). The role of sulfur nutrition in plant response to metal(loid) stress: facilitating biofortification and phytoremediation. *Journal of Hazardous Materials,* 443, 130283. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.130283

37. Cecinato A., Guerriero E., Balducci C., Muto V. (2014). Use of the PAH fingerprints for identifying pollution sources. *Urban Climate*, 10, 4, s. 630-643. DOI: 10.1016/j.uclim.2014.04.004

38. Chaber P., Gworek B. (2020). Surface horizons of forest soils for the diagnosis of soil environment contamination and toxicity caused by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). PLOS One, 15(4), e0231359. DOI: 10.1371/ journal.pone.0231359

39. Chen C., Dong Y., Thompson A. (2023). Electron transfer, atom exchange, and transformation of iron minerals in soils: the influence of soil organic matter. *Environmental Science & Technology*, 57(29), s. 10696-10707. DOI: 10.1021/acs.est.3c01876

40. Chen N., Huang D., Liu G., Chu L., Fang G., Zhu C., Zhou D., Gao J. (2021). Active iron species driven hydroxyl radicals formation in oxygenation of different paddy soils: Implications to polycyclic aromatic hydrocarbons degradation. *Water Research*, 203, 117484. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117484.

41. Chen W., Wang H., Gao Q., Chen Y., Li S., Yang Y., Werner D., Tao S., Wang X. (2017). Association of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons with humic acid and humin fractions in a peat soil and implications for their long-term retention. *Environmental Pollution,* 230, s. 882-890. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.07.038

42. Ciarkowska K., Carvalho M. de, Gambus F. (2022). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) sources and vertical distribution in soils of the age-diverse brownfields of Southern Poland using positive matrix factorization and data mining model. *Sustainability*, 14(21), 13796. DOI: 10.3390/su142113796

43. Cook L., McGonigle T.P., Inouye R.S. (2009). Titanium as an indicator of residual soil on arid-land plants. *Journal of Environmental Quality*, 38(1), s. 188-199. DOI: 10.2134/jeq2007.0034

44. Coward E.K., Thompson A.T., Plante A.F. (2017). Iron-mediated mineralogical control of organic matter accumulation in tropical soils. *Geoderma*, 360, s. 206-2016. DOI: 10.1016/j.geoderma.2017.07.026

45. Cui S., Zhang Z., Fu Q., Hough R., Yates K., Osprey M., Yakowa G., Coull M. (2020). Long-term spatial and temporal patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Scottish soils over 20 years (1990-2009): a national picture, *Geoderma*, 361, 114135. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.114135

46. Czikkely M., Neubauer E., Fekete I., Ymeri P., Fogarassy C. (2018). Review of heavy metal adsorption processes by several organic matters from wastewaters. *Water*, 10(10), 1377. DOI: 10.3390/w10101377

47. Das S., Banik R.D. (2024). Microbial action to remediate petroleum-hydrocarbon contaminated soil. *Journal of Advances in Microbiology Research*, 5(1), s. 27-32. DOI: 10.22271/micro.2024.v5.i1a.129

48. Davletgildeeva A.T., Kuznetsov N.A. (2024). Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Means of Bacteria and Bacterial Enzymes. *Microorganisms*, 12(9), 1814. DOI: 10.3390/microorganisms12091814

49. De La Torre-Roche R.J., Lee W.-Y., Campos-Díaz S.I. (2009). Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), s. 946-958. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.089

50. Desie E., Muys B., Jansen B., Vesterdal L., Vancampenhout K. (2021). Pedogenic threshold in acidity explains context-dependent tree species effect on soil carbon. *Frontiers in Forests and Global Change*, 4, 679813. DOI: 10.3389/ffgc.2021.679813

51. Diagboya P.N., Mtunzi F.M., Adebowale K.O., Olu-Owolabi B.I. (2021).assessment of the effect of soil organic matter and iron oxides on the individual sorption of two polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Earth Sciences*, 80, 227. DOI: 10.1007/s12665-021-09530-9

52. Diagboya P.N., Olu-Owolabi B.I., Adebowale K.O. (2015). Effect of time, soil organic matter, and iron oxides on the relative retention and redistribution of lead, cadmium, and copper on soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, s. 10331-10339. DOI: 10.1007/s11356-015-4241-0

53. Dinakaran J., Chandra A., Chamoli K.P., Deka J., Rao K.S. (2018). Soil organic carbon stabilization changes with an altitude gradient of land cover types in central Himalaya, India. *Catena,* 170, s. 374-385. DOI: 10.1016/j.catena.2018.06.039

54. Ding Q., Cheng G., Wang Y., Zhuang D. (2017). Effects of natural factors on the spatial distribution of heavy metals in soils surrounding mining regions. *Science of the Total Environment*, 578, s. 577-585. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.001

55. Dołęgowska S., Gałuszka A., Migaszewski Z.M. (2021). Significance of the long-term biomonitoring studies for understanding the impact of pollutants on the environment based on a synthesis of 25-year biomonitoring in the Holly Cross Mountains, Poland. *Environmental Science and Pollution Research,* 28, s. 10413-10435. DOI: 10.1007/s11356-020-11817-6

56. Dołęgowska S., Michalik A. (2019). The use of a geostatistical model supported by multivariate analysis to assess the spatial distribution of mercury in soils from historical mining areas: Karczówka Mt., Miedzianka Mt., and Rudki (south-central Poland). *Environmental Monitoring and Assessment,* 191, 302. DOI: 10.1007/s10661-019-7368-5

57. Dołęgowska S., Migaszewski Z.M. (2013). Anomalous concentrations of rare earth elements in the moss-soil system from south-central Poland. *Environmental Pollution,* 178, s. 33-40. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.02.024

58. Dołęgowska S., Migaszewski Z.M. (2011). PAH concentrations in the moss species *Hylocominum splendens* (Hedw.) B.S.G. and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. From the Kielce area (south-central Poland). *Ecotoxicology and Environmental Safety,* 74, s. 1636-1644. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2011.05.011

59. Dołęgowska S., Sołtys A., Krzciuk K., Wideł D., Michalik A. (2025). Variability of PAH patterns in upper forest soil (sub)horizons – a case study from south-central Poland. *Land Degradation & Development*, 36, s. 90-108. DOI: 10.1002/ldr.5346

60. Dores-Silva P.R., Cotta J.A.O., Landgraf M.D., Rezende M.O.O. (2018). Soils impacted by PAHs: would the stabilized organic matter be a green tool for the immobilization of these noxious compounds? *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 53(5), s. 313-318. DOI: 10.1080/03601234.2018.1431461

61. Dorocki S., Korzeniowska J. (2023). Soil contamination with metals in mountainous: a case study of Jaworzyna Krynicka in the Beskidy Mountains (Poland). *International Journal of Environmental Research and Public Health,* 20(6), 5150. DOI: 10.3390/ ijerph20065150

62. Drag M., Debska B., Dziamski A. (2007). Properties of humic substances of forest and meadow soil in the area of the Wierzchlas Reserve. W: Humic Substances in Ecosystems 7, Polskie Towarzystwo Substancji Humusowych, s. 141–151.

63. D'Souza R., Favas P.J., Varun M., Paul M.S. (2023). Dynamics of Trace Element Bioavailability in Soil. *Medical Geology: En route to One Health*, rozdział 13 (ed. M.N.V. Prasad & M. Vithanage). DOI: 10.1002/9781119867371.ch13

64. Duiker S.J. (2022). Soil organic matter and nutrient availability. W: Soil Organic Carbon and Feeding the Future. CRC Press. Taylor and Francis Group.

65. Ejike J.E., Okechukwu U.I., Camillus U.O. (2022). Persistent organic pollutant: a review on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aquatic ecosystem. *Environmental Sciences & Natural Sources,* 29, 5, 556272. DOI: 10.19080/IJESNR.2022.29.556272

66. Emoyan O.O., Onocha E.O., Tesi G.O. (2020). Concentration assessment and source evaluation of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from selected vehicle-parks in southern Nigeria. *Scientific African,* 7, e00296. DOI: 10.1016/j.sciaf.2020.e00296

67. Famiyeh L., Chen K., Xu J., Sun Y., Guo Q., Wang C., Lv J., Tang Y.-T., Yu H., Snape C., He J. (2021). A review on analysis methods, source identification, and cancer risk evaluation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science of the Total Environment*, 789, 147741. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147741

68. Fan J., Zhao G. (2018). Sorption characteristics and fraction distribution changes of selenite in soil. *Sustainability*, 10, 2491. DOI: 10.3390/su10072491

69. Fan T.-T., Wang Y.-J., Li C.-B., Zhou D.-M., Friedman S.P. (2015). Effects of Soil Organic Matter on Sorption of Metal Ions on Soil Clay Particles. *Soil Science Society of America Journal,* 79, 3, s. 794-802. DOI: 10.2136/sssaj2014.06.0245

70. Fanesi A., Zegeye A., Mustin C., Cébron A. (2018). Soil particles and phenanthrene interact in defining the metabolic profile of *Pseudomonas putida* G7: a vibrational spectroscopy approach. *Frontiers in Microbiology*, 9, 2999. DOI: 10.3389/fmicb.2018.02999

71. Feng H., Xu L., Chen R., Ma X., Qiao H., Zhao N., Ding Y., Wu D. (2022). Detoxification mechanisms of electroactive microorganisms under toxicity stress: a review. *Frontiers in Microbiology,* 13, 1084530. DOI: 10.3389/fmicb.2022.1084530

72. Fernández M.A., Soulages O.E., Acebal S.G., Rueda E.H., Torres Sánachez R.M. (2015). Sorption of Zn(II) and Cu(II) by four Argentinean soils as affected by pH, oxides, organic matter and clay content. *Environmental Earth Sciences,* 74(5), s. 4201-4214. DOI: 10.1007/s12665-015-4518-0

73. Fernández-Martínez R., Corrochano N., Álvarez-Quintana J., Ordóñez A., Álvarez R. (2024). Assessment of the ecological risk and mobility of arsenic and heavy metals in soils and mine tailings from the Carmina mine site (Asturias, NW Spain). *Environmental Geochemistry and Health*, 46, 90. DOI: 10.1007/s10653-023-01848-6

74. Filep T., Zacháry D., Kovács A.B., Király C., Béni Á., Jakab G., Kármen, Szalai Z. (2025). Insight into the dynamics of protected and non-protected carbon pools in four soils with different land uses. *Plant and Soil,* 511, s. 1319-1336. DOI: 10.1007/s11104-024-07054-2

75. Fontana A., Pereira M.G., Balieiro F.C., Chagas C.S., Donagemma G.K., de Oliveira L.S. (2020). Resistance of soil organic matter in "humic A horizons" of the mountainous region in the State of Rio De Janeiro. *Floresta e Ambiente*, 27(1), e20190091. DOI: 10.1590/2179-8087.009119

76. Froger C., Saby N.P.A., Jolivet C.C., Boulonne L., Caria G., Freulon X., de Fouquet C., Roussel H., Marot F., Bispo A. (2021). Spatial variations, origins, and risk assessments of polycyclic aromatic hydrocarbons in French soils. *Soil*, 7, s. 161-178. DOI: 10.5194/soil-7-161-2021

77. Galibina N.A., Nikerova K.M., Moshkina E.V., Klimova A.V. (2024). Biochemical activity of liter as an indicator of soil quality in pine forests of Eastern Fennoscandia. *Eurasian Soil Science,* 57, 11, s. 1906-1919. DOI: 10.1134/S1064229324602038

78. Gałka B., Łabaz B. (2013). Właściwości kwasów huminowych poziomów próchnicznych gleb leśnych Gór Stołowych. *Sylwan*, 157(10), s. 780-785.

79. Gałka B., Łabaz B. (2014). Skład frakcyjny materii organicznej powierzchniowych poziomów próchnicznych gleb leśnych Gór Stołowych. *Sylwan*, 158(1), s. 18-25.

80. Gałuszka A. (2005). The chemistry of soils, rocks and plant bioindicators in three ecosystems of the Holy Cross Mountains, Poland. *Environmental Monitoring and Assessment,* 110, s. 55-70. DOI: 10.1007/s10661-005-6290-1

81. Gałuszka A. (2006). A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environmental Geology*, 52, s. 861-870. DOI: 10.1007/s00254-006-0528-2.

82. Gałuszka A., Migaszewski Z.M. (2011). Geochemical background – an environmental perspective. *Mineralogia,* 42, 1, s. 7-17. DOI: 10.2478/v10002-011-0002-y

83. Gałuszka A., Migaszewski Z.M., Duczmal-Czernikiewicz A., Dołęgowska S. (2016). Geochemical background of potentially toxic trace elements in reclaimed soils of the abandoned pyrite-uranium mine (south-central Poland). *International Journal of Environmental Science and Technology,* 13, s. 2649-2662. DOI: 10.1007/s13762-016-1095-z

84. Gao X., Zhang J., Mostofa K.M.G. Zheng W., Liu C.-Q. Senesi N., Senesi G.S., Vione D., Yuan J., Liu Y., Mohinuzzaman M., Li L., Li S.-L. (2025). Sulfur-mediated transformation, export and mineral complexation of organic and inorganic C, N, P and Si in dryland soils. *Scientific Reports,* 15, 9850. DOI: 10.1038/s41598-025-94920-3

85. Garbout A., Munkholm L.J., Hansen S.B. (2013). Tillage effects on topsoil structural quality assessed using X-ray CT, soil cores and visual soil evaluation. *Soil & Tillage Research,* 128, s. 104-109. DOI: 10.1016/j.still.2012.11.003

86. García-García J.D., Sánchez-Thomas R., Moreno-Sánchez R. (2016). Bio-recovery of non-essential heavy metals by intra- and extracellular mechanisms in free-living microorganisms. *Biotechnology Advances*, 34, 5, s. 859-873. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2016.05.003

87. Gartzia-Bangoetxea N., Kandeler E., Martínez de Arano, Arias-González A. (2016). Soil microbial functional activity is governed by a combination of tree species composition and soil properties in temperate forests. *Applied Soil Ecology*, 100, s. 57-64. DOI: 10.1016/j.apsoil.2015.11.013

88. Gholami S., Behnami A., Arani M.H., Kalantry R.R. (2024). Impact of humic substances on the bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soils and sediments: a review. *Environmental Chemistry Letters,* 22, s. 889-918. DOI: 10.1007/s10311-023-01678-z

89. Gholizadeh A., Saberioon M., Pouladi N., Ben-Dor E. (2023). Quantification and depth distribution analysis of carbon to nitrogen ratio in forest soils using reflectance spectroscopy. *International Soil and Water Conservation Research,* 11, s. 112-124. DOI: 10.1016/j.iswcr.2022.06.004

90. Ghosal D., Ghosh S., Dutta T.K., Ahn Y. (2016). Current state of knowledge in microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Frontiers in Microbiology*, 7, 1369. DOI: 10.3389/fmicb.2016.01369

91. Ghrefat H.A., Abu-Rukah Y., Rosen M.A. (2011). Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Kafrain Dam, Jordan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 178, s. 95-109. DOI: 10.1007/s10661-010-1675-1

92. Gruba P., Mulder J. (2015). Tree species affect cation exchange capacity (CEC) and cation binding properties of organic matter in acid forest soils. *Science of the Total Environment*, 511, s. 655-662. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.01.013

93. Gu S., Kang X., Wang L., Lichtfouse E., Wang C. (2019). Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters,* 17, s. 629-654. DOI: 10.1007/s10311-018-0813-9

94. Gu D., Xiang X., Wu Y., Zeng J., Lin X. (2022). Synergy between fungi and bacteria promotes polycyclic aromatic hydrocarbon cometabolism in lignin-amended soil. *Journal of Hazardous Materials*, 425, 127958. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127958

95. Guo L., Lee H.K. (2013). Microwave assisted extraction combined with solvent bar microextraction for one-step solvent-minimized extraction, cleanup and preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples. *Journal of Chromatography A*, 1286, s. 9-15. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.02.067

96. Gworek B., Dmuchowski W., Baczewska-Dąbrowska A.H. (2020). Mercury in the terrestrial environment: a review. *Environmental Science Europe,* 32, 128. DOI: 10.1186/s12302-020-00401-x

97. Han D., Jiang L., Zhong M., Zhang R., Fu Q., Zhang D., Xia T. (2020). Desorption and bioaccessibility of high-molecular-weight PAHs in aged field soil and humin-like fraction from a coke plant. *Environmental Earth Sciences*, 79, 243. DOI: 10.1007/s12665-020-08989-2

98. Han C., Wang Z., Si G., Lei T., Yuan Y., Zhang G. (2017). Increased precipitation accelerates soil organic matter turnover associated with microbial community composition in topsoil of alpine grassland on the eastern Tibetan Plateau. *Canadian Journal of Microbiology,* 63(10), s. 811-821. DOI: 10.1139/cjm-2017-0157

99. Harju A.V., Närhi I, Mattsson M, Kerminen K., Kontro M.H. (2021). Organic matter causes chemical pollutant dissipation along with adsorption and microbial degradation. *Frontiers in Environmental Science,* 9, 666222. DOI: 10.3389/fenvs.2021.666222

100. Hartemink A.E., Zhang Y., Bockheim J.G., Curi N., Silva S.H.G., Grauer-Gray J., Lowe D.J., Krasilnikov P. (2020). Soil horizon variation: A review. *Advances in Agronomy*, 160, 1, s. 125-185. DOI: 10.1016/bs.agron.2019.10.003

101. He G., Zhang Z., Wu X., Cui M., Zhang J., Huang X. (2020). Adsorption of heavy metals on soil collected from lixisol of typical karst areas in the presence $CaCO_3$ and soil clay and their competition behavior. *Sustainability,* 12(18), 7315. DOI: 10.3390/su12187315

102. He X. (2024). Diffusive behavior of pollutants in soil environmental water at the microscopic scale. *Science and Technology of Engineering Chemistry and Environmental Protection,* 1(10), DOI: 10.61173/sf7gqr43

103. Higgins R.D., Wood J. (2001). Geoindicators: a tool for monitoring the ecosystem and understanding the resources. Pochodzi z: Crossing Boundaries in Park Management: Proceedings of the 11th Conference on Research and Resource Management in Parks and on Public Land, edited by David Harmon (Hancock, Michigan: The George Wright Society).

104. Hiller E., Jurkovič Ľ., Bartal M. (2008). Effect of temperature on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and sediment. *Soil & Water Research*, 3(4), s. 231-240. DOI: 10.17221/28/2008-SWR

105. Hong W.-J., Li Y.-F., Li W.-L., Jia H., M N.H., Sinha R.K., Moon H.-B., Nakata H., Chi K.H., Kannan K., Sverko E. (2020). Soil concentrations and soil-air exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in five Asian countries. *Science of the Total Environment,* 711, 135223. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135223

106. Hošek M., Pavlíková P., Šoltýs, Tůmová Š., Matys Grygar T. (2024). Distinguishing Geogenic Load and Anthropogenic Contribution to Soil Contamination in Mineralised Mountain Landscape of Ore Mountains (Czech Republic) Using Cumulative Distribution Functions. *Land*, 13, 218. DOI: 10.3390/land13020218

107. Hsiao C.-J., Sassenrath G.F., Zeglin L.H., Hettiarachchi G.M., Rice C.W. (2018). Vertical changes of soil microbial properties in claypan soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 121, s. 154-164. DOI: 10.1016/j.soilbio.2018.03.012

108. Idowu O., Semple K.T., Ramadass K., O'Connor W., Hansbro P., Thavaman P. (2020). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their polar derivatives in soils of an industrial heritage city of Australia. *Science of the Total Environment,* 699, 134303. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134303

109. Ilek A., Błońska E., Miszewski K., Kasztelan A., Zborowska M. (2024). Investigating water storage dynamics in the litter layer: the impact of mixing and decay of pine needles and oak leaves. *Forests*, 15(2), 350. DOI: 10.3390/f15020350

110. Ilek A., Kucza J., Szostek M. (2015). The effect of stand species composition on water storage capacity of the organic layers of forest soils. *European Journal of Forest Research,* 134, s. 187-197. DOI: 10.1007/s10342-014-0842-2

111. Ilek A., Szostek M., Kucza J., Stanek-Tarkowska J., Witek W. (2019). The water absorbability of beech (*Fagus sylvatica* L.) and fir (*Abies alba* Mill.) organic matter in the forest floor. *Annuals of Forest Research,* 62(1), s. 21-32. DOI: 10.15287/afr.2018.1161

112. Impellitteri C.A., Lu Y., Saxe J.K., Allen H.E., Peijnenburg W.J.G.M. (2002). Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils. *Environmental International*, 28(5), s. 401-410. DOI: 10.1016/s0160-4120(02)00065-x

113. Islam M.N., Jo Y-T., Park J-H. (2012). Remediation of PAHs contaminated soil by extraction using subcritical water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(5), s. 1689-1693. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.03.013

114. Januszek K., Błońska E., Długa J., Socha J. (2015). Dehydrogenase activity of forest soils depends on the assay used. *International Agrophysics,* 29, s. 47-59. DOI: 10.1515/intag-2015-0009

115. Jin H., Ding W., Chen B., Bai B., Zhao Q., Cao C. (2020). A molecular dynamics simulation investigation on the solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in supercritical water. *Journal of Molecular Liquids,* 301, 112464. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112464

116. Jindo K., Audette Y., Olivares F.L., Canellas L.P., Smith D.S., Voroney R.P. (2023). Biotic and abiotic effects of soil organic matter on the phytoavailable phosphorus in soils: a review. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 10, 29. DOI: 10.1186/s40538-023-00401-y

117. Johnsen A.R., Wick L.Y., Harms H. (2005). Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution*, 133(1), s. 71-84. DOI: 10.1016/j.envpol.2004.04.015

118. Jonczak J., Olejarski I., Janek M. (2019). Specjacja fosforu w leśnych glebach rdzawych na obszarach popożarowych. *SYLWAN,* 163(5), s. 396-406. DOI: 10.26202/sylwan.2018148

119. Jones K.C., Stratford J.A., Waterhouse K.S., Vogt N.B. (1989). Organic contaminants in Welsh soils: polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 23(5), s. 540-550. DOI: 10.1021/es00063a005

120. Kabała C., Charzyński P., Chodorowski J., Drewnik M., Glina B, Greinert A., Hulisz P., Jankowski M., Jonczak J., Łabaz B., Łachacz A., Marzec M., Mazurek R., Mendyk Ł., Musiał P., Musielok Ł., Smreczak B., Sowiński P., Świtoniak M., Uzarowicz Ł., Waroszewski J. (2019). Systematyka gleb Polski. *Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Komisja Genezy Klasyfikacji i Kartografii Gleb.* Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Wrocław-Warszawa. www.ejpau.media.pl/PDFy/systematyka-gleb-polski-wyd%206.pdf

121. Kalev S.D., Toor G.S. (2018). Chapter 3.9. – The composition of soils and sediments. *Green Chemistry*, s. 339-357. DOI: 10.1016/B978-0-12-809270-5.00014-5

122. Kanaly R.A., Harayama S. (2000). Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria. *Journal of Bacteriology,* 182(8), s. 2059-2067. DOI: 10.1128/jb.182.8.2059-2067.2000

123. Karatoteva D.I. (2016). Study of the soils from the 'stone river' landscape near the Zlatnite Mostove Locality in the Vitosha Mountain. *Agriculture*, 6, 6, s. 3-6.

124. Kariyawasam T., Doran G.S., Howitt J.A., Prenzler P.D. (2023). Optimization and comparison of microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction, and eucalyptus oil-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil and sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry,* 42, 5, s. 982-994. DOI: 10.1002/etc.5593

125. Kaur H. (2019). Forms of potassium in soil and their relationship with soil properties – a review. *International Journal of Current Microbiology and Applied* Sciences, 8(10), s. 1580-1586. DOI: 10.20546/ijcmas.2019.810.184

126. Kicińska A., Pomyłka R., Izquierdo-Diaz M. (2021). Changes in soil pH and mobility of heavy metals in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*, 73(1), e13203. DOI: 10.1111/ejss.13203

127. Kim H., Lakshmi V. (2019). Global dynamics of stored precipitation water in the topsoil layer from satellite and reanalysis data. *Water Resources Research*, 55, s. 3328-3346. DOI: 10.1029/2018WR023166

128. Klimek B., Niklińska M. (2010). How decomposition of organic matter from two soil layers along an altitudinal climatic gradient is affected by temperature and moisture. *Polish Journal of Environmental Studies,* 19, 6, s. 1229-1237.

129. Klimkowicz-Pawlas A., Smreczak B., Ukalska-Jaruga A. (2017). The impact of selected soil organic matter fractions on the PAH accumulation in the agricultural soils from areas of different anthropopressure. *Environmental Science and Pollution Research,* 24, s. 10955-10965. DOI: 10.1007/s11356-016-6610-8

130. Kopecký M., Kolář L., Perná K., Váchalová R., Mráz P., Konvalina P., Murindangabo Y.T., Ghorbani M., Menšík L., Dumbrovský M. (2022). Fractionation of soil organic matter into labile and stable fractions. *Agronomy,* 12(1), 73. DOI: 10.3390/agronomy12010073

131. Koptsik G.N., Smirnova I.E., Koptsik S.V. (2023). Analysis of specific ecological and genetic soil properties for the forest ecosystem monitoring in the zone of coniferous – broadleaved forests. *Eurasian Soil Science*, 56, s. 1507-1521. DOI: 10.1134/S1064229323601373

132. Korzeniowska J., Krąż P. (2020). Heavy metals content in the soils of the Tatra National Park near lake Morskie Oko and Kasprowy Wierch – a case study (Tatra Mts, Central Europe). *Minerals*, 10(12), 1120. DOI: 10.3390/min10121120

133. Kubica B., Kwiatek W.M., Stobiński M., Skiba S., Skiba M., Gołaś J., Kubica M., Tuteja-Krysa M., Wrona A., Misiak R., Krzan Z. (2007). Concentrations of ^{137}Cs, ^{40}K radionuclides and some heavy metals in soil samples of Chochołowska Valley from Tatra National Park. *Polish Journal of Environmental Studies,* 16, 5, s. 723-729.

134. Kubica B., Skiba M., Skiba S., Gołaś J., Kubica M., Stobiński M., Tuteja-Krysa M. (2005). Dislocation of the ^{137}Cs and ^{40}K radionuclides in the podsol profiles of the Tatra Mountain soils (South Poland). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,* 266, 1, s. 3-9. DOI: 10.1007/s10967-005-0861-z

135. Kumar M., Bolan N.S., Hoang S.A., Sawarkar A.D., Jasemizad T., Gao B., Keerthanan S., Padhye L.P., Singh L., Kumar S., Vithanage M., Li Y., Zhang M., Kirkham M.B., Vinu A., Rinklebe J. (2021). Remediation of soils and sediments polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons: To immobilize, mobilize, or degrade? *Journal of Hazardous Materials,* 420, 126534. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126534

136. Kusza G., Gołuchowska B., Szewczyk M. (2016). Changes in physicochemical properties of soils in the area affected by lime industry. *Ecological Chemistry and Engineering A,* 23, 4, s. 433-442. DOI: 10.2428/ecea.2016.23(4)33

137. Kwiatkowska-Malina J. (2018). Functions of organic matter in polluted soils: the effect of organic amendments on phytoavailability of heavy metals. *Applied Soil Ecology,* 123, s. 542-545. DOI: 10.1016/j.apsoil.2017.06.021

138. Lasota J., Błońska E. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons content in contaminated forest soils with different humus types. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229, 204. DOI: 10.1007/s11270-018-3857-3

139. Lasota J., Błońska E., Łyszczarz S., Tibbett M. (2020). Forest humus type governs heavy metal accumulation in specific organic matter fractions. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231, 80. DOI: 10.1007/s11270-020-4450-0

140. Lasota J., Błońska E., Piaszczyk W. (2021a). State of soil enzymatic activity in relationship to some chemical properties of Brunic Arenosols. *Soil Science Annual,* 72(4), 140641. DOI: 10.37501/soilsa/140641

141. Lasota J., Łyszczarz S., Kempf P., Kempf M., Błońska E. (2021b). Effect of species composition on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) accumulation in urban forest soils of Kraków. *Water, Air, & Soil Pollution,* 232, 74. DOI: 10.1007/s11270-021-05043-0

142. Lau E. V., Gan S., Ng H.K. (2010). Extraction techniques for polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 1, 398381. DOI: 10.1155/2010/398381

143. Lei P., Tang C., Wang Y., Wu M., Kwong R.W.M., Jiang T., Zhong H. (2021). Understanding the effects of sulfur input on mercury methylation in rice paddy soils. *Science of the Total Environment,* 778, 146325. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146325

144. Li C., Xiao C., Li M., Xu L., He N. (2022c). A global synthesis of patterns in soil organic matter and temperature sensitivity along the altitudinal gradient. *Frontiers in Environmental Science,* 10, 959292. DOI: 10.3389/fenvs.2022.959292

145. Li C., Zhang X., Wang X., Zhang X., Liu S., Yuan T., Qu W., Zhang Y. (2022a). Distribution characteristics and potential risks of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution at a typical industrial legacy site in Tianjin, North China. *Land*, 11(10), 1806. DOI: 10.3390/land11101806

146. Li H., Santos F., Butler K., Herndon E. (2021). A critical review on the multiple roles of manganese in stabilizing and destabilizing soil organic matter. *Environmental Science & Technology*, 55(18), s. 12136-12152. DOI: 10.1021/acs.est.1c00299

147. Li Q., Wang Y., Li Y., Li L., Tang M., Hu W., Chen L., Ai S. (2022b). Speciation of heavy metals in soils and their immobilization at micro-scale interfaces among diverse soil components. *Science of the Total Environment*, 825(15), 153862. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153862

148. Li S., Zhang S., Xu J., Guo R., Allam A.A., Rady A., Wang Z., Qu R. (2024b). Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surface: kinetics and quantitative structure-activity relationship (QSAR) model development. *Environmental Pollution*, 345, 123541. DOI: 10.1016/j.envpol.2024.123541

149. Li Y., Liu J., Wang Y., Tang X., Xu J., Liu X. (2023). Contribution of components in natural soil to Cd and Pb competitive adsorption: semi-quantitative to quantitative analysis. *Journal of Hazardous Materials,* 441, 129883. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129883

150. Li Y., Zhao J., Guo J., Liu M., Xu Q., Li H., Li Y.-F., Zheng L., Zhang Z., Gao Y. (2017). Influence of sulfur on the accumulation of mercury in rice plant (*Oryza sativa* L.) growing in mercury contaminated soils. *Chemosphere*, 182, s. 293-300. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.04.129.

151. Li Y., Wang K., Dötterl S., Xu J., Garland G., Liu X. (2024a). The critical role of organic matter for cadmium-lead interactions in soil: Mechanisms and risks. *Journal of Hazardous Materials*, 476, 135123. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.135123

152. Liang C., Dang Z., Xiao B., Huang W., Liu C. (2006). Equilibrium sorption of phenanthrene by soil humic acids. *Chemosphere,* 63, s. 1961-1968. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.09.065

153. Lima A. (2018). Chapter 7 – Evaluation of geochemical background at regional and local scales by fractal filtering technique: case studies in selected Italian areas. *Environmental Geochemistry (Second Edition),* s. 115-132. DOI: 10.1016/B978-0-444-63763-5.00016-1

154. Lisowska A., Filipek-Mazur B., Kalisz A., Gródek-Szostak Z., Kowalczyk A. (2022). Supplementation of soil with waste sulfur and its effect on availability of Mn and Zn. *Agronomy*, 12(11), 2679. DOI: 10.3390/agronomy12112679

155. Liu P., Wen S., Zhu S., Hu X., Wang Y. (2025). Microbial degradation of soil organic pollutants: mechanisms, challenges, and advances in forest ecosystem management. *Processes,* 13(3), 916. DOI: 10.3390/pr13030916

156. Liu Q., Xia C., Wang L., Tang J. (2022). Fingerprint analysis reveals sources of petroleum hydrocarbons in soils of different geographical oilfields of China and its ecological assessment. *Scientific Reports*, 12, 4808. DOI: 10.1038/s41598-022-08906-6

157. Lu C., Hong Y., Liu J., Gao Y., Ma Z., Yang B., Ling W., Waigi M.G. (2019b). A PAH-degrading bacterial community enriched with contaminated agricultural soil and its utility for microbial bioremediation. *Environmental Pollution*, 251, s. 773-782. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.05.044

158. Lu M., Zhang Z.-Z., Wang J.-X., Zhang M., Xu Y.-X., Wu X.-J. (2014). Interaction of heavy metals and pyrene on their fates in soil and tall fescue (*Festuca arundinacea*). *Environmental Science & Technology,* 48(2), s. 1158-1165. DOI: 10.1021/es403337t

159. Lu L., Zhang J., Peng C. (2019a). Shift of soil polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) dissipation pattern and microbial community composition due to rhamnolipid supplementation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230, 107. DOI: 10.1007/s11270-019-4118-9

160. Lu Z., Zeng F., Xue N., Li F. (2012). Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in organo-mineral particles of alluvial sandy soil profiles at a petroleum-contaminated site. *Science of the Total Environment*, 433, s. 50-57. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.036

161. Luo L., Lin S., Huang H., Zhang S. (2012). Relationships between aging of PAHs and soil properties. *Environmental Pollution*, 170, s. 177-182. DOI: 10.1016/j.envpol.2012.07.003

162. Łyszczarz S., Błońska E., Lasota J. (2024b). The application of the geo-accumulation index and geostatistical methods to the assessment of forest soil contamination with heavy metals in the Babia Góra National Park (Poland). *Archives of Environmental Protection,* 46, 3, s. 69-79. DOI: 10.24425/aep.2020.134537

163. Łyszczarz S., Lasota J., Błońska E. (2021). Stand species composition as a key factor determining the amount of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in forest soils. *Authorea*, 15, s. 1-8. DOI: 10.22541/au.161341352.29498812/v1

164. Łyszczarz S., Lasota J., Błońska E. (2022). Polycyclic aromatic hydrocarbons accumulation in soil horizons of different temperate forest stands. *Land Degradation & Development,* 33, 6, s. 945-959. DOI: 10.1002/ldr.4172

165. Łyszczarz S., Lasota J., Błońska E. (2024a). Ecological risk assessment, distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soil of urban and suburban forest areas of Southern Poland. *Forests*, 15(4), 595. DOI: 10.3390/f15040595

166. Ma H., Cheng H., Guo F., Zhang L., Tamg S., Yang Z, Peng M. (2022). Distribution of mercury in foliage, liter and soil profiles in forests of the Qinling Mountains, China. *Environmental Research,* 211, 113017. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113017

167. Maciaszek W., Gruba P., Lasota J., Wanic T. (2009). Physicochemical properties of soils under natural stands and spruce monocultures in Beskid Zachodni. *Sylwan,* 153(5), s. 338-345.

168. Mackiewicz-Walec E., Krzebietke S.J. (2020). Content of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil in a multi-annual fertilisation regime. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 314. DOI: 10.1007/s10661-020-08252-y

169. Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A. (2009). Concentrations, sources, and spatial distribution of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in the Eastern part of the EU: Poland as a case study. *Science of the Total Environment,* 407(12), s. 3746-3753. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.01.010

170. Małek S., Januszek K., Keeton W.S., Barszcz J., Kroczek M., Błońska E., Wanic T. (2014). Preliminary effects of fertilization on ecochemical soil condition in mature spruce stands experiencing dieback in the Beskid Śląski and Żywiecki Mountains, Poland. *Water, Air, & Soil Pollution,* 225, 1971. DOI: 10.1007/s11270-014-1971-4

171. Małuszyński M.J., Małuszyńska I. (2022). The mercury content in the upper layers of soils in the selected area of the Masovian Landscape Park. *Sustainability,* 14(1), 405. DOI: 10.3390/su14010405

172. Marquès M., Cervelló D., Mari M., Sierra J., Schuhmacher M., Domingo J.L., Nadal M. (2018). The role of iron oxide on the photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons: characterization and toxicity. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 40(2), s. 524-534. DOI: 10.1080/10406638.2018.1458743

173. Marquès M., Mari M., Audí-Miró C., Sierra J., Soler A., Nadal M., Domingo J.L. (2016). Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils under a climate change base scenario. *Chemosphere,* 148, s. 495-503. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.069

174. Marquès M., Mari M., Sierra J., Nadal M., Domingo J.L. (2017). Solar radiation as a swift pathway for PAH photodegradation: a field study. *Science of the Total Environment*, 581-582, s. 530-540. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.161

175. Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C. (2000). Geochemical background – can we calculate it? *Environmental Geology,* 39, s. 990-1000. DOI: 10.1007/s002549900084

176. Matzner F. (1984). Annual rates of deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest ecosystems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 21, s. 425-434. DOI: 10.1007/BF00163642

177. Michopoulos P., Kostakis M., Thomaidis N.S., Pasias I. (2021). The influence of forest types on manganese content in soils. *Folia Forestalia Polonica, Series A – Forestry,* 63(1), s. 1-9. DOI: 10.2478/ffp-2021-0001

178. Migaszewski Z.M. (1999). Determining organic compound ratios in soils and vegetation of the Holy Cross Mts., Poland. *Water, Air, and Soil Pollution,* 111, s. 123-138. DOI: 10.1023/A:1005052731693

179. Migaszewski Z.M. (1998). Geochemistry of soils and vegetation of the Holy Cross Mts. between 1994 and 1996. *Geological Quarterly*, 42(1), s. 99-112.

180. Migaszewski Z.M., Dobieszyńska Z., Grabiec-Raczak E., Janasz M., Kamińska B., Sztuczyńska A. (1996). Wstępne wyniki oznaczeń związków organicznych w glebach, igłach sosny i porostach z obszaru Gór Świętokrzyskich (komunikat). *Przegląd Geologiczny,* 44, 9, s. 933-935.

181. Migaszewski Z.M., Gałuszka A. (2008). Soil subhorizon-Ofh – a potential geoindicator of environmental pollution. *Polish Journal of Environmental Studies,* 17(3), s. 405-410.

182. Migaszewski Z.M., Gałuszka A. (2017). Geochemia środowiska. Wydawnictwo Naukowe PWN SA. Warszawa. ISBN 978-83-01-18677-7

183. Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Crock J.G., Lamothe P.J., Dołęgowska S. (2009). Interspecies and interregional comparisons of the chemistry of PAHs and trace elements in mosses *Hylocomium splendens* (Hedw.) B.S.G. and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. from Poland and Alaska. *Atmospheric Environment*, 43, 7, s. 1464-1473. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.11.035

184. Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Pasławski P. (2002). Polynuclear aromatic hydrocarbons, phenols, and trace metals in selected soil profiles and plant bioindicators in the Holy Cross Mountains, South-Central Poland, *Environmental International*, 28, s. 303-313. DOI: 10.1016/S0160-4120(02)00039-9

185. Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Pasławski P. (2004). Baseline element concentrations in soils and plant bioindicators of selected national parks of Poland. *Geological Quarterly,* 48(4), s. 383-394.

186. Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Pasławski P. (2005). The use of the barbell cluster ANOVA design for the assessment of environmental pollution: a case study, Wigierski National Park, NE Poland. *Environmental Pollution,* 133, 2, s. 213-223. DOI: 10.1016/j.envpol.2004.06.007

187. Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Świercz A., Kucharzyk J. (2001). Element concentrations in soils and plant bioindicators in selected habitats of the Holy Cross Mountains, Poland. *Water, Air, & Soil Pollution*, 129, s. 369-386.

188. Migaszewski Z.M., Pasławski P. (1996). Trace element and sulphur stable isotope ratios in soils and vegetation of the Holy Cross Mountains. *Geological Quarterly,* 40, 4, s. 575-594.

189. Miśkowiec P. (2022). The impact of the mountain barrier on the spread of heavy metal pollution on the example of Gorce Mountains, Southern Poland. *Environmental Monitoring and Assessment,* 194, 663. DOI: 10.1007/s10661-022-10316-0

190. Mogashane T.M., Mokoena L., Tshilongo J. (2024). A review on recent developments in the extraction and identification of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples. *Water*, 16, 17, 2520. DOI: 10.3390/w16172520

191. Mohamed I., Ahamadou B., Li M., Gong C., Cai P., Liang W., Huang Q. (2010). Fractionation of copper and cadmium and their binding with soil organic matter in a contaminated soil amended with organic materials. *Journal of Soils and Sediments*, 10, s. 973-982. DOI: 10.1007/s11368-010-0199-1

192. Moorthy B., Chu C., Carlin D.J. (2015). Polycyclic Aromatic hydrocarbons: From Metabolism to Lung Cancer. *Toxicological Sciences*, 145 (1), s. 5-15. DOI: 10.1093/toxsci/kfv040

193. Muzalevskiy K. (2020). Retrieving soil moisture profiles based on multifrequency polarimetric radar backscattering observations. Theoretical case study. *International Journal of Remote Sensing*, 42, 2, s. 506-519. DOI: 10.1080/01431161.2020.1809743

194. Müller G. (1979). Heavy metals in the sediment of the Rhine-Changes since 1971. *Umschau in Wissenschaft und Technik,* 79, s. 778-783.

195. Nam J.J., Sweetman A.J., Jones K.C. (2009). Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in global background soils. *Journal of Environmental Monitoring,* 11, s. 45-48. DOI: 10.1039/b813841a

196. Nawaz S., Irshad M., Tariq M.A.U.R., Mohiuddin M., Ashraf M., Bibi S., Shaukat N., Shah A.A., Ng A.W.M. (2022). Lead extraction methods in roadside soils and its relationship with soil properties. *Sustainability*, 14(20), 13207. DOI: 10.3390/su142013207

197. Naylor D., McClure R., Jansson J. (2022). Trends in microbial community composition and function by soil depth. *Microorganisms*, 10(3), 540. DOI: 10.3390/ microorganisms10030540

198. Ni Z., Zhang C., Wang Z., Zhao S., Fan X., Jia H. (2021). Performance and potential mechanism of transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on various iron oxides. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123993. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123993

199. Niklińska M., Klimek B. (2011). Dynamics and stratification of soil biota activity along an altitudinal climatic gradient in West Carpathians. *Journal of Biological Research-Thessaloniki,* 16, s. 177-187.

200. Nortjé G.P., Laker M.C. (2021). Factors that determine the sorption of mineral elements in soils and their impact on soil and water pollution. *Minerals*, 11, 821, s. 1-20. DOI: 10.3390/min11080821

201. Nováková T., Grygar T.M., Kotková K., Elznicová J., Strnad L., Mihaljevič M. (2016). Pollution assessment using local enrichment factors: the Berounka River (Czech Republic). *Journal of Soils and Sediments,* 16(3), s. 1081-1092. DOI: 10.1007/s11368-015-1315-z

202. Obrist D., Johnson D.W., Lindberg S.E., Luo Y., Hararuk O., Bracho R., Battles J.J., Dail D.B., Edmonds R.L., Monson R.K., Ollinger S.V., Pallardy S.G., Pregitzer K.S., Todd D.E. (2011). Mercury distribution across 14 U.S. forests. Part I: spatial patterns of concentrations in biomass, litter, and soils. *Environmental Science & Technology*, 45(9), s. 3974-3981. DOI: 10.1021/es104384m

203. Oleszczuk P., Pranagnal J. (2007). Influence of agricultural land use and management on the contents of polycyclic aromatic hydrocarbons in selected silty soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 184, s. 195-205. DOI: 10.1007/s11270-007-9408-y

204. Olszowska G. (2010). Rozkład pionowy aktywności enzymatycznej gleb różnych siedlisk leśnych. *Sylwan*, 154(06), s. 405-411.

205. Oro C.E.D., Saorin Puton B.M., Venquiaruto L.D., Dallago R.M., Tres M.V. (2024). Effective microbial strategies to remediate contaminated agricultural soils and conserve functions. *Agronomy*, 14(11), 2637. DOI: 10.3390/ agronomy14112637

206. Osman K.T. (2013). Forest soils. Properties and Management, *Springer International Publishing Switzerland*. DOI: 10.3406/bagf.2001.2210

207. Ostrowska A., Porębska G. (2015). Assessment of the C/N ratio as an indicator of the decomposability of organic matter in forest soils. *Ecological Indicators,* 49, s. 104-109. DOI: 10.1016/j.ecolind.2014.09.044

208. OSWER Directive 9360.4-10, EPA 540/R-95/141, PB96-993207, 1995. Superfund Program Representative Sampling Guidance, vol. 1: Soil. Environmental Response Team U.S. EPA. Wshington D.C. 20460.

209. Oze C., Smaill J.B., Reid C.M., Palin M. (2019). Potassium and metal release related to glucony dissolution in soils. *Soil Systems*, 3(4), 70. DOI: 10.3390/soilsystems3040070

210. Pan B., Ning P., Xing B. (2008) Part IV – sorption of hydrophobic organic contaminants. *Environmental Science and Pollution Research,* 15, s. 554-564. DOI: 10.1007/s11356-008-0051-y

211. Parzych A. (2014). Accumulation of heavy metals in moss species *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. and *Hylocomium splendens* (Hedw.) B.S.G. in Słowiński National Park. *Journal of Elementology,* 19, s. 471-482. DOI: 10.5601/jelem.2014.19.2.460

212. Parzych A., Trojanowski J., Bigus K. (2011). Seasonal changes of $N\text{-}NH_4^+$, $N\text{-}NO^{3-}$ and $P\text{-}PO_4^{3-}$ in proper podzol soil in the Slovinski National Park. *Journal of Ecology and Protection of the Coastline,* 15, s. 85-96.

213. Patel A.B., Shaikh S., Jain K.R., Desai C., Madamwar D. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, toxicity and remediation approaches. *Frontiers in Microbiology*, 11, 562813. DOI: 10.3389/fmicb.2020.562813

214. Pichler M., Guggenberger G., Hartmann R., Zech W. (1996). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in different forest humus types. *Environmental Science and Pollution Research,* 3, s. 24-31. DOI: 10.1007/BF02986810

215. Piccolo A. (1996). Humus and soil conservation. W: Humus Substances in Terrestrial Ecosystems, 225-264. Elsevier Science. DOI: 10.1016/B978-0-444-81516-3.X5000-2

216. Pies C., Hoffmann B., Petrowsky J., Yang Y., Ternes T.A., Hofmann T. (2008). Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere*, 72(10), s. 1594-1601. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.04.021

217. Pilková Z., Hiller E., Filová L., Jurkovič Ľ. (2022). Sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons in roadside soils at traffic light intersections (Bratislava, Slovakia): concentrations,

sources and influencing factors. *Environmental Geochemistry and Health,* 44, s. 3473-3492. DOI: 10.1007/s10653-021-01122-7

218. Ping L.F., Luo Y.M., Zhang H.B., Li Q.B., Wu L.H. (2007). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region, east China. *Environmental Pollution,* 147, s. 358-365. DOI: 10.1016/j.envpol.2006.05.027
219. Piotrowska-Długosz A., Długosz J., Kalisz B., Gąsiorek M. (2024). Soil microbial and enzymatic properties in luvisols as affected by different types of agricultural land-use systems and soil depth. *Agronomy*, 14(1), 83. DOI: 10.3390/agronomy14010083
220. Plachá D., Raclavská H., Matýsek D., Rümmeli M.H. (2009). The polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in soils in the Region of Valasske Mezirici, the Czech Republic. *Geochemical Transactions*, 10, 12, s. 1-21. DOI: 10.1186/1467-4866-10-12
221. PN-EN ISO/IEC 17025:2017. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
222. PN-EN ISO 23470: 2019. Oznaczanie efektywnej pojemności wymiennej kationowej (CEC) oraz kationów wymiennych z zastosowaniem roztworu chlorku heksaaminokobaltu(III).
223. Pohl A., Kostecki M. (2020). Spatial distribution, ecological risk and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and bottom sediments of the anthropogenic lymnic ecosystems under conditions of diversified anthropopressure. *Archives of Environmental Protection*, 46, 4, s. 104-120. DOI: 10.24425/aep.2020.135769
224. Porębska G., Sienkiewicz J., Ostrowska A. (2004). Indicatory properties of soil solutions in the characteristics of forest site quality. *Polish Journal of Environmental Studies,* 13, 5, s. 557-563.
225. Portela E., Monteiro F., Fonseca M., Abreu M.M. (2019). Effect of soil mineralogy on potassium fixation in soils developed on different parent material. *Geoderma*, 343, s. 226-234. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.02.040
226. Pourret O., Lange B., Bonhoure J., Colinet G., Decrée S., Mahy G., Séleck M., Shutcha M., Faucon M.P. (2016). Assessment of soil metal distribution and environmental impact of mining in Katanga (Democratic Republic of Congo). *Applied Geochemistry,* 64, s. 43-55. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.07.012
227. Premnath N., Mohanrasu K., Guru Raj Rao R., Dinesh G.H., Prakash G.S., Ananthi V., Ponnuchamy K., Muthusamy G., Arun A. (2021). A crucial review on polycyclic aromatic Hydrocarbons – environmental occurrence and strategies for microbial degradation. *Chemosphere*, 280, 130608. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130608
228. Rabbi S.M.F., Warren C.R., Swarbrick B., Minasny B., McBratney A.B., Young I.M. (2024). Microbial decomposition of organic matter and wetting-drying promotes aggregation in artificial soil but porosity increase only in wet-dry condition. *Geoderma*, 447, 116924. DOI: 10.1016/j.geoderma.2024.116924
229. Rabot E., Wiesmeier M., Schlüter S., Vogel H.-J. (2018). Soil structure as an indicator of soil functions: a review. *Geoderma,* 314, s. 122-137. DOI: 10.1016/j.geoderma.2017.11.009
230. Ramos F.T., Dores E.F.C., Weber O.L.D.S., Beber D.C., Campelo J.H. Jr, Maia J.C.S. (2018). Soil organic matter doubles the cation exchange capacity of tropical soil under no-till farming in Brazil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(9), s. 3595-3602. DOI: 10.1002/jsfa.8881
231. Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13), s. 2895-2921. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.12.010
232. Redmile-Gordon M.A., Brookes P.C., Evershed R. P., Goulding K.W.T., Hirsch P.R. (2014). Measuring the soil-microbial interface: Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) from soil biofilms. *Soil Biology and Biochemistry*, 72, s. 163-171. DOI: 10.1016/j.soilbio.2014.01.025

233. Reimann C., Garrett R.G. (2005). Geochemical background – concept and reality. *Science of the Total Environment,* 350, s. 12-17. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.01.047

234. Ren K., Wei Y., Li J., Han C., Deng Y., Su G. (2021a). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (oxygenated PAHs, azaarenes, and sulfur / oxygen-containing heterocyclic PAHs) in surface soils from a typical city, south China. *Chemosphere*, 283, 131190. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131190

235. Ren L. Lin D. Yang K. (2021b). Nonlinear partition of nonionic organic compounds into humus-like substance humificated from lignin. *Science of the Total Environment*, 764, 142887. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142887

236. Ren B., Wu Y., Deng D., Tang X., Li H. (2020). Effect of multiple factors on the adsorption of Cd in an alluvial soil from Xiba, China. *Journal of Contaminant* Hydrology, 232, 103605. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2020.103605

237. Riaz R., Ali U., Li J., Zhang G., Alam K., Sweetman A.J., Jones K.C., Malik R.N. (2019). Assessing the level and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil and sediments along Jhelum riverine system of lesser Himalayan region of Pakistan. *Chemosphere*, 216, s. 640-652. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.139

238. Richardson J.B., Friedland A.J. (2015). Mercury in coniferous and deciduous upland forests in northern New England, USA: implications of climate change. *Biogeoscience*, 12, s. 6737-6749. DOI: 10.5194/bg-12-6737-2015

239. Rombolà A.G., Fabbri D., Baronti S., Vaccari F.P., Genesio L., Miglietta F. (2018). Changes in the pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil treated with biochar from a multiyear field experiment. *Chemosphere*, 219, s. 662-670. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.178

240. Rousk J., Bååth E., Brookes P.C., Lauber C.L., Lozupone C., Caporaso J.G., Knight R., Fierer N. (2010). Soil bacterial and fungal communities across a pH gradient in an arable soil. *The ISME Journal*, 4, s. 1340-1351. DOI: 10.1038/ismej.2010.58

241. Quenea K., Lamy I., Winterton P., Bermond A., Dumat C. (2009). Interactions between metals and soil organic matter in various particle size fractions of soil contaminated with waste water. *Geoderma*, 149(3-4), s. 217-223. DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.11.037

242. Saki H., Liu H., Lennartz B. (2020). Phosphate sorption onto structured soil. *Soil Systems*, 4(2), 21. DOI: 10.3390/soilsystems4020021

243. Sałata A., Bąk Ł.Z., Chmielowski K., Rabajczyk A. (2019). Metal pollution of sediments in small water reservoirs in the Kielce Highland (South Eastern Poland). *Archives of Environmental Protection,* 45, 2, s. 12-21. DOI: 10.24425/aep.2019.127976

244. Santos M.M., Brehm F.A., Filippe T.C., Reichert G., Azevedo J.C.R. (2017). PAHs diagnostic ratios for the distinction of petrogenic and pyrogenic sources: applicability in the Upper Iguassu Watershed – Parana, Brazil. *RBRH,* 22(9), s. 1-14. DOI: 10.1590/2318-0331.011716084

245. Sappa G., Barbieri M., Andrei F. (2020). Assessment of trace elements natural enrichment in topsoil by some Italian case studies. *SN Applied Sciences*, 2, 1409. DOI: 10.1007/s42452-020-03214-y

246. Schlüter S., Sammartino S., Koestel J. (2020). Exploring the relationship between soil structure and soil functions via pore-scale imaging. *Geoderma*, 370, 114370. DOI: 10.1016/j.geoderma.2020.114370

247. Schulte E.E., Hopkins B.G. (1996). Estimation of soil organic matter by weight loss-on-ignition. *Soil Organic Matter: Analysis and Interpretation,* 49, s. 21-31. DOI: 10.2136/sssaspecpub46.c3

248. Semple K.T., Morriss W.J., Paton G.I. (2003). Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *European Journal of Soil Science,* 54, s. 809-818. DOI: 10.1046/j.1365-2389.2003.00564.x

249. Sharma S., Lishika B., Shubham, Kaushal S. (2023). Soil Quality Indicators: A Comprehensive Review. *International Journal of Plant & Soil Science*, 35(22), s. 315-325. DOI: 10.9734/IJPSS/2023/v35i224139

250. Shi R., Li X., Yang Y., Fan Y., Zhao Z. (2021). Contamination and human health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils from Tianjin coastal new region, China. *Environmental Pollution,* 268, B, 115938. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115938

251. Shijing L., Jiang Z., Wei S. (2024). Interaction of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil-crop systems: the effects and mechanisms. *Environmental Research*, 63, 120035. DOI: 10.1016/j.envres.2024.120035

252. Siemmering G., Thiboldeaux R. (2021). Background concentarion, risk assessment and regulatory threshold development: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Milwaukee, Wisconsin surface soils. *Environmental Pollution*, 268, 115772. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115772

253. Silalahi E.T.M.E., Anita S., Teruna H.Y. (2021). Comparison of extraction techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil. *Journal of Physics: Conference Series*, 1819, 012061. DOI: 10.1088/1742-6596/1819/1/012061

254. Sims R.C., Overcash M.R. (1983). Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. W: Gunter F.A. (ed.) Residue Reviews, 88. Springer, New York. DOI: 10.1007/978-1-4612-5569-7_1

255. Singh S.K., Singh R.K. (2025). An overview on remediation technologies for polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated lands: a critical approach. *Environment, Development and Sustainability,* 27, s. 2753-2787. DOI: 10.1007/s10668-023-04020-3

256. Sipos P., Németh T., Kis V.K., Mohai I. (2008). Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere,* 73, 4, s. 461-469. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.046

257. Siudek P., Frankowski M. (2018). The role of sources and atmospheric conditions in the seasonal variability of particulate phase PAHs at the urban site in central Poland. *Aerosol and Air Quality Research,* 18, s. 1405-1418. DOI: 10.4209/aaqr.2018.01.0037

258. Sleight T.W., Sexton C.N., Mpourmpakis G., Gilbertson L.M., Ng C.A. (2021). A classification model to identify direct-acting mutagenic polycyclic aromatic hydrocarbon transformation products. *Chemical Research in Toxicology*, 34(11), s. 2273-2286. DOI: 10.1021/acs.chemrestox.1c00187

259. Sołtys A., Wideł D., Dołęgowska S. (2025). Application of ultrasound-assisted liquid-solid extraction for the isolation of PAHs from organic-rich soil samples. *Archives of Environmental Protection,* 51(2), s. 53-61. DOI: 10.24425/aep.2025.154756

260. Souza P.E., Nicolodi J.L. (2016). Coastal Vulnerability Assessment using geoindicators: case study of Rio Grande do Sul coastline. *Brazilian Journal of Oceanography*, 64 (3), 309-322. DOI: 10.1590/S1679-87592016124106403

261. Šrámek, V., Fadrhonsová, V., (2018). Comparison of nutrient stock in upper organic layer of pure European beech, Norway spruce and mixed forest stands of these species. *Zprávy Lesnického Výzkumu*, 63(1), s. 61-72.

262. Srogi K. (2007). Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters,* 5, s. 169-195. DOI: 10.1007/s10311-007-0095-0

263. Staszel K., Błońska E., Lasota J. (2021). Slope aspect and altitude effect on selected soil organic matter characteristics in Beskid Mountains forest soils. *Folia Forestalia Polonica, Series A – Forestry,* 63(3), s. 214-224. DOI: 10.2478/ffp-2021-0022

264. Strawn D.G. (2021). Sorption mechanisms of chemicals in soils. *Soil Systems*, 5(1), 13. DOI: 10.3390/soilsystems5010013

265. Su S., Liu X. (2022). The water storage function of litters and soil in five typical plantations in the northern and southern mountains of Lanzhou, northwest China. *Sustainability*, 14(14), 8231. DOI: 10.3390/su14148231

266. Sundaramoorthy M., Gold M.H., Poulos T.L. (2010). Ultrahigh (0.93 Å) resolution structure of manganese peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium*: implications for the catalytic mechanism. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 104(6), s. 683-690. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2010.02.011

267. Sushkova S., Dudnikova T., Minkina T., Barbashev A., Antonenko E., Shuaev E., Nemtseva A. (2024). Investigating the possibility of using subcritical water for extracting polycyclic aromatic hydrocarbons from soils of the dry-steppe zone. *Eurasian Journal of Soil Science,* 13(3), s. 224-233. DOI: 10.18393/ejss.1472489

268. Sushkova S., Minkina T., Tarigholizadeh S., Antonenko E., Konstantinova E., Gülser C., Dudnikova T., Barbashev A., Kızılkaya R. (2020). PAHs accumulation in soil-plant system of *Phragmites australis* Cav. in soil under long-term chemical contamination. *Eurasian Journal of Soil Science*, 9(3), s. 242-253. DOI: 10.18393/ejss.734607

269. Syrek D., Weiner W.M., Wojtylak M., Olszowska G., Kwapis Z. (2006). Species abundance distribution of collembolan communities in forest soils polluted with heavy metals. *Applied Soil Ecology*, 31, 3, s. 239-250. DOI: 10.1016/j.apsoil.2005.05.002

270. Száková J., Burešová A., Praus L., García-Sánchez M., Holečková Z., Gabriel J., Sysalová J., Červenka R., Komčrek J., Grohovč S., Tlustoš P. (2016). The response of mercury (Hg) transformation in soil to sulfur compounds and sulfur-rich biowaste application. *Environmental Earth Sciences*, 75, 584. DOI: 10.1007/s12665-016-5387-x

271. Świercz A. (2021). Does the cement and lime industry pose a threat for the environment – case study: Trzuskawica S. A. limestone plant, Swiętokrzyskie MTS., Poland. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 16, 2, s. 507-512; DOI: 10.26471/cjees/2021/016/195

272. Tabak M., Lisowska A., Filipek-Mazur B., Antonkiewicz J. (2020). The effect of amending soil with waste elemental sulfur on the availability of selected macroelements and heavy metals. *Processes*, 8(10), 1245. DOI: 10.3390/pr8101245

273. Taboada T., Cortizas A.M., García C., García-Rodeja E. (2006). Particle-size fractionation of titanium and zirconium during weathering and pedogenesis of granitic rocks in NW Spain. *Geoderma*, 131(1-2), s. 218-236. DOI: 10.1016/j.geoderma.2005.03.025

274. Tan X. (2023). Remediation of PAHs contaminated soil enhanced by nano-zero-valent iron combined with white rot fungi *Peniophora incarnata*. *Alexandria Engineering Journal*, 83, s. 85-91. DOI: 10.1016/j.aej.2023.10.046

275. Tang B., Rocci K.S., Lehmann A., Rillig M.C. (2023). Nitrogen increases soil organic carbon accrual and alters its functionality. *Global Change Biology*, 29(7), s. 1971-1983. DOI: 10.1111/gcb.16588

276. Tedoldi D., Chebbo G., Pierlot D., Kovacs Y., Gromaire M.C. (2017). Assessment of metal and PAH profiles in SUDS soil based on an improved experimental procedure. *Journal of Environmental Management*, 202, 1, s. 151-166. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.06.063

277. Tesfa M., Dia A., Hanna K., Cheng W., Pèdrot M., Marsac R. (2025). Assessment of the sorptive fraction of organic matter at the goethite-water interface. *Environmental Research*, 276, 121505. DOI: 10.1016/j.envres.2025.121505

278. Tian W., Yang Z., Zhang X., Ma W., Jiang J. (2018). Redox properties of humic substances under different environmental conditions. *Environmental Science Pollution Research*, 25, s. 25734-25743. DOI: 10.1007/s11356-017-9506-3

279. Tipping E., Somerville C.J., Luster J. (2016). The C:N:P:S stoichiometry of soil organic matter. *Biochemistry,* 130, s. 117-131. DOI: 10.1007/s10533-016-0247-z

280. Tobiszewski M., Namieśnik J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution,* 162, s. 110-119. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.10.025

281. Trapido M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: Contamination and profiles. *Environmental Pollution*, 105, s. 67-74. DOI: 10.1016/S0269-7491(98)00207-3

282. Ugwu I.M., Igbokwe O.A. (2019). Sorption of heavy metals on clay minerals and oxides: a review. *Advanced Sorption Process Applications.* DOI: 10.5772/intechopen.80989

283. Ukalska-Jaruga A., Smreczak B. (2020). The impact of organic matter on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) availability and persistence in soils. *Molecules*, 25, 11, 2470. DOI: 10.3390/molecules25112470

284. Ukalska-Jaruga A., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A. (2019). Soil organic matter composition as a factor affecting the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Soils and Sediments,* 19, s. 1890-1900. DOI: 10.1007/s11368-018-2214-x

285. Uzarowicz Ł., Swęd M., Kwasowski W., Pędziwiatr A., Kaczmarek D., Koprowska D., Górka-Kostrubiec B., Pawłowicz E., Murach D. (2024). Initial pedogenic processes, mineral and chemical transformations and mobility of trace elements in Technosols on dumps of the former copper mines in Miedziana Góra and Miedzianka, the Świętokrzyskie Mts., south-central Poland. *Catena*, 245, 108293. DOI: 10.1016/j.catena.2024.108293

286. Verstraeten A., Neirynck J., Genouw G., Cools N., Roskams P., Hens M. (2012). Impact of declining atmospheric deposition on forest soil solution chemistry in Flanders, Belgium. *Atmospheric Environment,* 62, s. 50-63. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.08.017

287. Vidal A., Klöffel T., Guigue J., Angst G., Steffens M., Hoeschen C., Mueller, C.W. (2021). Visualizing the transfer of organic matter from decaying plant residues to soil mineral surfaces controlled by microorganisms. *Soil Biology and Biochemistry*, 160, 108347. DOI: 10.1016/j.soilbio.2021.108347

288. Villanneau E.J., Saby N.P.A., Orton T.G., Jolivet C.C., Boulonne L., Caria G., Barriuso E., Bispo A., Briand O., Arrouays D. (2013). First evidence of large-scale PAH trends in French soils. *Environmental Chemistry Letters,* 11, s. 99-104. DOI: 10.1007/s10311-013-0401-y

289. Vogt N.B., Brakstad F., Thrane K., Nordenson S., Krane J., Aamot E., Kolset K., Esbensen K., Steinnes E. (1987). Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air: statistical analysis and classification by the SIMCA method. *Environmental Science & Technology*, 21(1), s. 35-44. DOI: 10.1021/es00155a003

290. Voltr V., Menšík L., Hlisnikovský L., Hruška M., Pokorný E., Pospíšilová L. (2021). The soil organic matter in connection with soil properties and soil inputs. *Agronomy,* 11(4), 779. DOI: 10.3390/agronomy11040779

291. Vytopilová M., Tejnecký V., Borůvka L., Drábek O. (2015). Sorption of heavy metals in organic horizons of acid forest soils at low added concentrations. Soil & Water Research, 10(1), s. 1-9. DOI: 10.17221/144/2014-SWR

292. Wan H., Yang W., He T., Yang J., Guo L., Peng Y. (2017). The influence of Ca^{2+} and pH on the interaction between PAHs and molybdenite edges. *Minerals*, 7(6), 104. DOI: 10.3390/min7060104

293. Wang C., Kuzyakov Y. (2024). Soil organic matter priming: the pH effects. *Global Change Biology*, 30(6), e17349. DOI: 10.1111/gcb.17349

294. Wang N., Bi H., Peng R., Zhao D., Liu Z. (2023). Disparities in soil and water conservation functions among different forest types and implications for afforestation on the Loess Plateau. *Ecological Indicators,* 155, 110935. DOI: 10.1016/j.ecolind.2023.110935

295. Wang S., Ni H.-G., Sun J.-L., Jing X., He J.-S., Zeng H. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from the Tibetan Plateau, China: distribution and influence of environmental factors. *Environmental Science Processes & Impacts,* 15, s. 661-667. DOI: 10.1039/c2em30856h

296. Wang T., Feng W., Kuang D., Deng Q., Zhang W., Wang S., He M., Zhang X., Wu T., Guo H. (2015). The effects to heavy metals and their interactions with polycyclic aromatic hydrocarbons on the oxidative stress among coke-oven workers. *Environmental Research,* 140, s. 405-412. DOI: 10.1016/j.envres.2015.04.013

297. Wang W., Wang X., Liu X., Zhang B., Chi Q., Li D., Zhou J., Liu H., Cheng X., Wu H., Chang C., Sun B. (2024). Spatial distribution of the critical mineral resource element titanium in China and its influencing factors. *Journal of Geochemical Exploration*, 256, 107334. DOI: 10.1016/j.gexplo.2023.107334

298. Wang Y., Chen F., Zhang M., Chen S., Tan X., Liu M., Hu Z. (2018). The effects of the reverse seasonal flooding on soil texture within the hydro-fluctuation belt in the Three Gorges reservoir, China. *Journal of Soils and Sediments*, 18, s. 109-115. DOI: 10.1007/s11368-017-1725-1

299. Wang Z., Liu S., Zhang T. (2019). Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil horizon from high-altitude mountains in Northeastern China. *Chemosphere*, 225, s. 93-103. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.001

300. Wei R., Wei S., Yao C., Chen W., Yang L., Ni J. (2023). Distribution and biodegradation of nonextractable polycyclic aromatic hydrocarbons in particle-size aggregates of field-contaminated soils. *Journal of Soils and Sediments,* 23, s. 3748-3760. DOI: 10.1007/s11368-023-03578-9

301. Wicker A. P., Carlton D.D. Jr, Tanaka K., Nishimura M., Chen V., Ogura T., Hedgepeth W., Schug K.A. (2018). On-line supercritical fluid extraction-supercritical fluid chromatography-mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Science*, 1086, s. 82-88. DOI: 10.1016/j.jchromb.2018.04.014

302. Wilcke W. (2000). SYNOPSIS Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil – a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science,* 163, 3, s. 229-248. DOI: 10.1002/1522-2624(200006)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6

303. Wilcke W., Bandowe B.A.M. Lueso M.G., Ruppenthal M., Valle H. del, Oelmann Y. (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their polar derivatives (oxygenated PAHs, azaarenes) in soils along a climosequence in Argentina. *Science of The Total Environment,* 473-474, s. 317-325. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.037

304. Wu S., Liu X., Liu M., Chen X., Liu S., Cheng L., Lin X., Li Y. (2018). Sources, influencing factors and environmental indications of PAH pollution in urban soil columns of Shanghai, China. *Ecological Indicators,* 85, s. 1170-1180. DOI: 10.1016/j.ecolind.2017.11.067

305. Xiong J., Koopal L.K., Weng L., Wang M., Tan W. (2015). Effect of soil fulvic and humic acid on binding of Pb to goethite-water interface: linear additivity and volume fractions of HS in the Stern layer. *Journal of Colloid and Interface Science,* 457, s. 121-130. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.07.001

306. Xiong R., He X., Gao N., Li Q., Qiu Z., Hou Y., Shen W. (2024). Soil pH amendment alters the abundance, diversity, and composition of microbial communities in two contrasting agricultural soils. *Microbiology Spectrum,* 12(8), s. 1-19. DOI: 10.1128/spectrum.04165-23

307. Xu A., Zhang X., Wu S., Xu N., Huang Y., Yan X., Zhou J., Cui Z., Dong W. (2021). Pollutant degrading enzyme: catalytic mechanisms and their expanded applications. *Molecules*, 26(16), 4751. DOI: 10.3390/molecules26164751

308. Xu L.J., Makowsky L. (2010). Analysis of different thickness topsoil quality of reclamation land in filled with fly ash – a case study of Shangyao reclamation land in Huainan mining area. 2nd Conference on Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT 2010). s. 254-256.

309. Xu L.J., Yan J.P. (2010). Analysis of different thickness topsoil quality of reclamation land in Huainan coal mining area – a case study of reclamation land in Xinzhuangzi coal mine. 2nd Conference on Environmental Science and Information Application Technology (ESIAT 2010). s. 251-253.

310. Xu X., Li D., Cheng X., Ruan H., Luo Y. (2016). Carbon:nitrogen stoichiometry following afforestation: a global synthesis. *Scientific Reports,* 6, 19117. DOI: 10.1038/srep19117

311. Yakovleva E.V., Gabov D.N., Beznosikov V.A., Kondratenok B.M., Dubrovskiy Y.A. (2016). Accumulation of PAHs in tundra plants and soils under the influence of coal mining. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 37(2-3), s. 203-218. DOI: 10.1080/10406638.2016.1244089

312. Yakovleva E.V., Gabov D.N., Vasilevich R.S. (2022). Formation of the composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in hummocky bogs in the forest-tundra-northern tundra zonal sequence. *Eurasian Soil Science,* 55, s. 313-329. DOI: 10.1134/S1064229322030140

313. Yang J., Que S., Wang T., Bi Y., Li N., Su X. (2023). Diagnostic surface horizon vs. conventional surface horizon: the impact of topsoil delineation on the results of topsoil organic carbon density assessment in China. *Catena*, 229, 107198. DOI: 10.1016/j.catena.2023.107198

314. Yang Y.-k., Zhang C., Shi X.-j. Lin T., Wang S.-y. (2007). Effect of organic matter and pH on mercury release from soils. *Journal of Environmental Sciences,* 19(11), s. 1349-1354. DOI: 10.1016/s1001-0742(07)60220-4

315. Yang Y., Zhang N., Xue M., Lu S.T., Tao S. (2011). Effect of soil organic matter on the development of the microbial polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) degradation potentials. *Environmental Pollution*, 159(2), s. 591-595. DOI: 10.1016/j.envpol.2010.10.003

316. Yang Y., Zhang N., Xue M., Tao S. (2010). Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils. *Environmental Pollution*, 158, s. 2170-2174. DOI: 10.1016/j.envpol.2010.02.019

317. Yi S., Chen X., Cao X., Yi B., He W. (2022). Influencing factors and environmental effects of interactions between goethite and organic matter: a critical review. *Frontiers in Environmental Science,* 10, 1023277. DOI: 10.3389/fenvs.2022.1023277

318. Yu Z., Li X., Wu P., Han Z., Zhu J., Chen M., Chen Z. (2025). Effect of lead zinc mineralization area on heavy metals accumulation and geochemical fractions of agricultural soils in Southwest China. *Scientific Reports*, 15, 19196. DOI: 10.1038/s41598-025-04993-3

319. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33(4), s. 489-515. DOI: 10.1016/S0146-6380(02)00002-5

320. Zafeiriou I., Gasparatos D., Massas I. (2020). Adsorption/desorption patterns of selenium for acid and alkaline soils of xerothermic environments. *Environments*, 7(10), 72. DOI: 10.3390/environments7100072

321. Zeng F., Ali S., Zhang H., Ouyang Y., Qiu B., Wu F., Zhang G. (2011). The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental Pollution*, 159, s. 84-91. DOI: 10.1016/j.envpol.2010.09.019

322. Zhan C.Y. (2024). Microbial decomposition and soil health: mechanisms and ecological implications. *Molecular Soil Biology*, 15(2), s. 59-70. DOI: 10.5376/msb.2024.15.0007

323. Zhang C., Yu Z., Zeng G., Huang B., Dong H., Huang J., Yang Z., Wei J., Hu L., Zhang Q. (2016). Phase transformation of crystalline iron oxides and their adsorption abilities for Pb and Cd. *Chemical Engineering Journal*, 284, s. 247-259. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.096

324. Zhang J., Fan S.-k. (2016). Influence of PAH speciation in soils on vegetative uptake of PAHs using successive extraction. *Journal of Hazardous Materials,* 320, s. 114-122. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.024

325. Zhang L., Lehmann K., Totsche K.U., Lueders T. (2018). Selective successional transport of bacterial populations from rooted agricultural topsoil to deeper layers upon extreme precipitation events. *Soil Biology and Biochemistry*, 124, s. 168-178. DOI: 10.1016/j.soilbio.2018.06.012

326. Zhang R., Rong L., Zhang L. (2022). Soil nutrient variability mediates the effects of erosion on soil microbial communities: results from a modified topsoil removal method in an agricultural field in Yunnan plateau, China. *Environmental Science and Pollution Research,* 29, s. 3659-3671. DOI: 10.1007/s11356-021-15894-z

327. Zhang Z., Chen X., Qin X., Xu C., Yan X. (2023). Effects of soil pH on the growth and cadmium accumulation in *Polygonum hydropiper* (L.) in low and moderately cadmium-contaminated paddy soil. *Land*, 12(3), 652. DOI: 10.3390/ land12030652

328. Zhao N., Tan Y., Zhang X., Zhen Z., Song Q., Ju F., Ling H. (2023). Molecular insights on the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil clay minerals. *Environmental Engineering Science*, 40(3), s. 105-113. DOI: 10.1089/ees.2022.0190

329. Zhao S., Yuan X.-T., Wang X.-H., Ai Y.-J., Li F.-P. (2024). Research progress and hotspots in microbial remediation for polluted soils. *Sustainability*, 16(17), 7458. DOI: 10.3390/su16177458

330. Zhou Y., Sherpa S., McBride M.B. (2020). Pb and Cd chemisorption by acid mineral soils with variable Mn and organic matter contents. *Geoderma*, 368, 114274. DOI: 10.1016/j.geoderma.2020.114274

331. Zhu M., Hu X., Tu C., Luo Y., Yang R., Zhou S., Cheng N., Rylott E.L. (2019). Speciation and sorption structure of diphenylarsinic acid in soil clay mineral fractions using sequential extraction and EXAFS spectroscopy. *Journal of Soils and Sediments,* 20, s. 763-774. DOI: 10.1007/s11368-019-02431-2

332. Žifčáková L., Větrovský T., Lombard V., Henrissat B., Howe A., Baldrian P. (2017). Feed in summer, rest in winter: microbial carbon utilization in forest topsoil. *Microbiome*, 5, 122, s. 1-12. DOI: 10.1186/s40168-017-0340-0

333. Zou Y., Wang L., Christensen E.R. (2015). Problems in the fingerprints based polycyclic aromatic hydrocarbons source apportionment analysis and a practical solution. *Environmental Pollution,* 205, s.394-402. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.05.029

Strony internetowe:

1. www.weatheronline.co.uk/weather/maps/city?LANG=en&PLZ=_____%20&PLZN=_____&WMO=12570&CONT=euro&R=0&LEVEL=162&REGION=0001&LAND=PL&MOD=tab&ART=WDR&NOREGION=0&FMM=6&FYY=2021&LMM=10&LYY=2021

Spis tabel i rycin

Tabela 1. Rodzaje geoindykatorów (Berger 1998, 2006).

Tabela 2. Badania podpoziomu Ofh w literaturze na przestrzeni lat.

Tabela 3. Średnie zawartości WWA w poziomach i podpoziomach glebowych, z uwzględnieniem podpoziomu Ofh.

Tabela 4. Średnie wartości wybranych pierwiastków śladowych w poszczególnych (pod)poziomach glebowych na podstawie badań przeprowadzonych Migaszewskiego i współautorów z regionu świętokrzyskiego i wybranych parków narodowych (Gałuszka 2005; Migaszewski i in. 2001, 2002, 2004, 2005).

Tabela 5. Średnie zawartości wybranych pierwiastków śladowych w poszczególnych (pod)poziomach glebowych w literaturze.

Tabela 6. Charakterystyka i opis geologiczny obszarów badawczych (Dołęgowska i in. 2021; Dołęgowska, Migaszewski 2013).

Tabela 7. Odzyski dla certyfikowanych materiałów odniesienia.

Tabela 8. Parametry roztwarzania mikrofalowego.

Tabela 9. Parametry pomiarów w technice atomowej spektrometrii absorpcyjnej.

Tabela 10. Parametry kalibracji dotyczące badanych WWA.

Tabela 11. Parametry analizy GC-MS.

Tabela 12. Wartości odzysków uzyskane dla próbek wzbogaconych i dla certyfikowanego materiału odniesienia.

Tabela 13. Wskaźniki diagnostyczne WWA stosowane do oceny źródeł ich pochodzenia.

Tabela 14. Średnie wartości pH i PEW oraz ich zakresy w poszczególnych (pod)poziomach glebowych.

Tabela 15. Średnie wartości SOM, C i N oraz ich zakresy w poszczególnych (pod)poziomach glebowych.

Tabela 16. Średnie wartości CEC oraz ich zakresy w poszczególnych (pod)poziomach glebowych.

Tabela 17. Średnie wartości tlenowych grup funkcyjnych oraz ich zakresy w poszczególnych (pod)poziomach glebowych.

Tabela 18. Średnie wartości pierwiastków głównych i śladowych oraz ich zakresy w poszczególnych (pod)poziomach glebowych.

Tabela 19. Średnie wartości WWA oraz ich zakresy w poszczególnych (pod)poziomach glebowych.

Tabela 20. Wartości tła geochemicznego (GB) i współczynników geochemicznych (LEF, I_{geo}) Zn, Hg, Pb, Cd obliczonych dla podpoziomu Ofh i poziomów A i AE.

Tabela 21. Zakresy wskaźników diagnostycznych WWA obliczone dla badanych (pod)poziomów glebowych.

Tabela 22. Średnie wartości badanych parametrów oraz ich zakresy w próbkach podpoziomu Ofh pobranych z różnego rodzaju lasu i różnej wysokości nad poziomem morza.

Ryc. 1. Powstawanie gleby (profilu glebowego) z wyodrębnionymi poziomami glebowymi (na podstawie: Migaszewski, Gałuszka 2017).

Ryc. 2. Przykładowy profil glebowy (A), podpoziom Ofh – przekrój (B), widok z góry (C) (zdjęcia własne).

Ryc. 3. Lokalizacja obszarów badawczych/mapa przedstawiająca miejsca pobierania próbek.

Ryc. 4. Zdjęcia powierzchniowych warstw profili glebowych wraz z wyszczególnionymi (pod)poziomami pobranych z wytypowanych obszarów badawczych: A – obszar badawczy 1, las liściasty; B – obszar badawczy 1, las iglasty; C i D – obszar badawczy 2; E – obszar badawczy 3; F i G – obszar badawczy 4; H – obszar badawczy 5).

Ryc. 5. Schemat wykonanych analiz fizykochemicznych.

Ryc. 6. Schemat procedury optymalizacji rodzaju rozpuszczalnika, jego objętości i czasu ekstrakcji.

Ryc. 7. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika i czasu na wydajność ekstrakcji WWA (na podstawie: Sołtys i in. 2025).

Ryc. 8. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika i objętości na wydajność ekstrakcji WWA (na podstawie: Sołtys i in. 2025).

Ryc. 9. Schemat ustalonej metodyki ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami.

Ryc. 10. Przykładowy chromatogram 16 WWA uzyskany metodą GC-MS.

Ryc. 11. Macierz korelacji rang Spearmana dla: A – wszystkich próbek, B – podpoziomu Ofh, C – poziomu A, D – poziomu AE.

Ryc. 12. Zależność między współczynnikiem C/N a zawartością Cd, Hg, Pb i Zn we wszystkich badanych próbkach.

Ryc. 13. Przykładowe zdjęcia SEM obrazujące pory w strukturze materii organicznej w podpoziomie Ofh (zdjęcie A, B) oraz struktura poziomu A (zdjęcie C), poziom Ah (zdjęcie D) i poziom AE (zdjęcie E).

Ryc. 14. Wykresy zależności wybranych pierwiastków od pH i zawartości węgla w próbkach badanych (pod)poziomów Ofh, A i AE.

Ryc. 15. Wykresy zakresów i średnich oraz procentowego udziału poszczególnych WWA w badanych (pod)poziomach (na podstawie: Dołęgowska i in. 2025).

Ryc. 16. Projekcja zmiennych na płaszczyznę czynnikową: A – wszystkie próbki, B – podpoziom Ofh, C – poziom A, D – poziom AE.

Ryc. 17. Wykresy rozkładu wybranych stosunków WWA w poszczególnych (pod)poziomach (Ant – antracen, BaA – benzo[a]antracen, BghiP – benzo[g,h,i]perylen, Chr – chryzen, Fla – fluoranten, IcdP – indeno[1,2,3-c,d]piren, Fen – fenantren, Pir – piren).

Ryc. 18. Macierz korelacji rang Spearmana dla: A – lasu liściastego, B – lasu iglastego, C – niższe wysokości n.p.m., D – wyższe wysokości n.p.m.

Aneksy

Tabela A1. Współrzędne geograficzne i wysokość n.p.m. stanowisk badawczych.

	Obszar nr 1			Obszar nr 2			Obszar nr 3			Obszar nr 4	
Lp.	**Współrzędne**	**Wysokość n.p.m.**	**Lp.**	**Współrzędne**	**Wysokość n.p.m.**	**Lp.**	**Współrzędne**	**Wysokość n.p.m.**	**Lp.**	**Współrzędne**	**Wysokość n.p.m.**
1.	50 49.705, 20 18.626	264 m	1.	50 50.750, 20 33.976	276 m	1.	50 51.790, 20 33.558	287 m	1.	50 55.296, 20 37.760	301 m
2.	50 49.747, 20 18.581	269 m	2.	50 50.630, 20 33.597	270 m	2.	50 51.937, 20 33.083	264 m	2.	50 55.144, 20 38.175	311 m
3.	50 49.818, 20 18.503	265 m	3.	50 50.544, 20 33.218	270 m	3.	50 52.139, 20 33.486	245 m	3.	50 54.984, 20 38.696	319 m
4.	50 49.894, 20 18.472	272 m	4.	50 50.061, 20 32.798	259 m	4.	50 52.138, 20 34.125	278 m	4.	50 54.827, 20 39.070	335 m
5.	50 49.962, 20 18.453	270 m	5.	50 49.955, 20 33.043	305 m	5.	50 51.841, 20 34.276	288 m	5.	50 54.670, 20 39.477	331 m
6.	50 50.052, 20 18.429	266 m	6.	50 49.969, 20 33.361	332 m		**Obszar nr 5**		6.	50 56.088, 20 36.464	335 m
7.	50 50.140, 20 18.438	264 m	7.	50 49.998, 20 33.850	370 m	**Lp.**	**Współrzędne**	**Wysokość**	7.	50 56.116, 20 36.829	331 m
8.	50 50.248, 20 18.414	268 m	8.	50 50.031, 20 34.469	391 m	1.	50 50.074, 20 42.259	271 m	8.	50 56.006, 20 37.223	360 m
9.	50 50.337, 20 18.350	261 m	9.	50 50.191, 20 35.016	341 m	2.	50 50.300, 20 42.474	273 m	9.	50 55.923, 20 37.626	325 m
10.	50 50.451, 20 18.337	248 m	10.	50 50.260, 20 35.153	349 m	3.	50 50.625, 20 42.475	281 m	10.	50 55.839, 20 38.132	357 m
11.	50 50.557. 20 18.462	235 m	11.	50 50.295, 20 35.451	362 m	4.	50 50.941, 20 42.516	270 m	11.	50 55.936, 20 38.561	339 m
12.	50 50.615. 20 18.558	243 m	12.	50 50.672, 20 35.995	294 m	5.	50 51.236, 20 42.510	275 m	12.	50 55.565, 20 38.865	331 m
13.	50 50.682, 20 18.606	232 m	13.	50 50.743, 20 35.781	289 m				13.	50 55.622, 20 39.233	353 m
14.	50 50.737, 20 18.696	231 m	14.	50 50.786, 20 35.600	293 m				14.	50 55.586, 20 39.606	362 m
15.	50 50.803, 20 18.755	234 m	15.	50 50.773, 20 35.340	298 m				15.	50 55.538, 20 40.006	381 m
16.	50 50.871, 20 18.805	228 m	16.	50 50.730, 20 35.088	299 m						
17.	50 50.917, 20 18.812	227 m	17.	50 50.737, 20 34.872	285 m						
18.	50 50.967, 20 18.837	228 m	18.	50 50.860, 20 34.673	282 m						
19.	50 50.998, 20 18.862	228 m	19.	50 51.006, 20 34.409	274 m						
20.	50 51.041, 20 18.851	227 m	20.	50 50.956, 20 34.199	262 m						

Tabela A2. Wartości oznaczanych parametrów fizykochemicznych, stężenia pierwiastków śladowych i głównych w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 1.

Stanowisko		**pH**	**PEW [µS/cm]**	**C [%]**	**SOM [%]**	**N [%]**	**C/N**	**CEC [cmol+/kg]**	**Hg [mg/kg]**	**Pb [mg/kg]**	**Cd [mg/kg]**	**S [mg/kg]**	**K [mg/kg]**	**Ca [mg/kg]**	**Ti [mg/kg]**	**Mn [mg/kg]**	**Fe [mg/kg]**	**Zn [mg/kg]**
1	**Ofh**	6,0	435	38,6	69,7	0,95	40,6	125	0,213	35,0	1,04	2400	2940	74800	760	230	2600	150
	A	5,7	180	12,3	17,6	0,36	34,3	29,0	0,120	40,9	0,641	1100	5040	17640	1470	<LOD	2860	40
2	**Ofh**	5,7	222	19,0	33,6	0,75	25,4	89,9	0,144	34,7	0,857	1700	4690	32560	1430	140	3720	90

Stanowisko		pH	PEW [µS/cm]	C [%]	SOM [%]	N [%]	C/N	CEC [cmol+/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	S [mg/kg]	K [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Ti [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]
2	**AE**	5,9	99,6	3,11	5,05	0,10	31,1	11,3	0,053	29,0	0,404	<LOD	6510	6580	2400	120	4750	50
3	**Ofh**	6,2	283	18,3	32,0	0,53	34,4	92,3	0,144	36,4	1,32	1010	5100	33020	2200	380	6640	110
	AE	5,9	137	3,60	5,84	0,14	25,7	14,5	0,077	37,7	0,586	420	7000	7560	3700	220	9590	80
4	**Ofh**	6,4	717	25,6	42,9	0,68	37,7	107	0,213	69,3	2,10	1610	5140	45000	2350	1200	6990	210
	A	6,5	223	10,1	18,7	0,53	19,1	34,7	0,168	81,8	1,72	820	6320	20660	2700	1000	5680	150
5	**Ofh**	6,3	956	29,1	48,6	0,75	38,7	109	0,235	69,7	1,29	2180	4620	52140	1090	330	3420	120
	AE	6,3	159	6,37	7,78	0,20	31,9	15,5	0,073	39,3	0,332	1110	6050	18110	1550	180	1730	60
6	**Ofh**	5,7	446	28,2	47,1	0,94	30,0	94,4	0,221	50,6	1,10	1740	4470	39520	1870	320	5080	140
	A	6,0	139	6,55	8,13	0,20	32,8	17,5	0,125	52,4	0,673	570	5560	6620	2320	240	4190	70
7	**Ofh**	5,0	620	36,6	61,1	1,11	33,0	100	0,219	82,1	1,78	2430	4330	44390	1120	240	4730	220
	A	5,0	141	10,9	16,3	0,34	32,1	19,8	0,145	54,3	0,411	1120	4270	6750	1240	<LOD	1510	50
8	**Ofh**	4,6	904	38,8	70,0	1,28	30,3	111	0,289	59,2	1,45	3190	3860	45570	1000	380	3920	190
	AE	5,4	98,0	5,99	6,36	0,18	33,3	10,3	0,081	42,7	0,211	810	6720	7220	1630	140	1510	50
9	**Ofh**	5,1	460	33,1	58,4	0,74	44,7	85,4	0,190	46,2	0,863	1560	3160	28190	750	80	2530	100
	AE	5,5	121	3,90	4,78	0,14	27,9	9,39	0,069	33,2	0,276	520	6010	6730	1040	150	1620	60
10	**Ofh**	5,7	981	35,0	61,8	1,24	28,2	114	0,196	39,4	0,933	2190	4640	53480	1110	350	2960	120
	AE	5,6	91,4	6,17	8,00	0,25	24,7	10,4	0,088	51,9	0,299	790	6830	5600	2300	90	2580	60
11	**Ofh**	4,6	284	29,1	49,1	0,76	38,3	72,6	0,167	63,8	1,16	1640	4370	14380	1090	<LOD	3990	100
	AE	5,7	57,4	3,82	3,85	0,11	34,7	7,88	0,061	35,8	0,307	370	6370	4180	1030	100	1670	50
12	**Ofh**	3,7	383	43,6	80,7	1,12	38,9	75,8	0,171	34,2	0,513	2070	2340	21700	750	<LOD	3150	120
	AE	5,8	56,8	2,09	2,27	0,07	29,9	5,97	0,038	22,1	0,128	250	6510	2340	1310	70	2520	20
13	**Ofh**	3,9	441	42,5	73,3	1,13	37,6	83,6	0,186	62,5	0,998	1980	3760	26330	1130	50	4410	170
	AE	5,5	127	1,85	1,87	0,08	23,1	6,05	0,037	18,7	0,131	230	5270	1960	1080	90	1390	20
14	**Ofh**	4,3	227	21,1	33,5	0,60	35,2	68,8	0,118	56,7	0,509	1480	5330	12320	1270	<LOD	2840	70
	AE	5,6	88,0	1,84	1,99	0,06	30,7	5,73	0,043	24,8	0,101	200	7610	1980	1400	50	1600	20
15	**Ofh**	4,3	184	28,8	50,6	0,81	35,6	70,0	0,128	35,7	0,582	1780	3500	15760	830	<LOD	2360	80
	AE	5,8	37,1	1,21	1,36	0,04	30,3	5,45	0,031	17,2	0,092	270	6860	1870	1300	80	1080	10
16	**Ofh**	3,8	287	39,4	71,2	0,86	45,8	77,4	0,134	30,9	0,855	1880	2870	18560	820	<LOD	2930	120
	AE	5,6	37,6	1,10	1,11	0,04	27,5	5,01	0,017	14,9	0,069	190	6380	920	810	80	1420	10
17	**Ofh**	3,7	341	28,1	47,2	0,80	35,1	74,5	0,132	55,1	0,497	2030	4420	18220	1170	<LOD	3530	100
	AE	5,6	52,8	2,25	2,53	0,08	28,1	6,79	0,023	21,2	0,110	280	5220	1880	1240	<LOD	1310	20
18	**Ofh**	4,1	183	26,3	44,1	0,68	38,7	74,7	0,136	72,7	1,00	1650	4290	14100	1040	<LOD	3730	110
	AE	5,8	45,3	1,15	1,29	0,04	28,8	5,53	0,026	12,2	0,076	300	6450	1750	870	<LOD	1570	10
19	**Ofh**	3,5	576	39,5	75,5	1,13	34,9	93,8	0,182	36,3	0,547	1910	3090	20530	780	130	3460	130

Stanowisko		pH	PEW [µS/cm]	C [%]	SOM [%]	N [%]	C/N	CEC [cmol+/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	S [mg/kg]	K [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Ti [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]
19	**AE**	5,6	68,6	6,03	8,08	0,17	35,5	10,5	0,063	43,3	0,275	820	4940	5730	840	70	2630	40
20	**Ofh**	4,1	364	28,4	47,4	0,81	35,0	76,8	0,145	48,6	0,450	1690	3590	16860	900	110	2700	100
	AE	6,0	71,3	3,31	3,34	0,12	27,6	8,28	0,034	35,5	0,385	520	6800	5040	1450	150	3100	60

Tabela A3. Zawartości oznaczanych WWA w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 1.

Stanowisko		Ace [µg/kg]	Acef [µg/kg]	Fl [µg/kg]	Fen [µg/kg]	Ant [µg/kg]	Fla [µg/kg]	Pir [µg/kg]	BaA [µg/kg]	Chr [µg/kg]	BbF [µg/kg]	BkF [µg/kg]	BaP [µg/kg]	Per [µg/kg]	DahA [µg/kg]	IcdP [µg/kg]	BghiP [µg/kg]
1	**Ofh**	2,04	6,49	8,42	233	8,42	82,3	50,3	52,5	111	98,9	47,9	91,2	20,0	17,6	91,2	82,6
	A	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2,79	5,12	4,07	<LOD	<LOD	6,71	<LOD	12,0	5,23	<LOD	4,01	4,13
2	**Ofh**	4,57	11,0	8,79	287	11,8	135	84,7	77,1	148	133	64,0	108	44,8	28,0	110	87,4
	AE	<LOD	<LOD	<LOD	19,9	3,33	6,64	5,16	5,85	7,99	10,4	5,26	14,3	<LOD	2,63	4,77	5,51
3	**Ofh**	2,55	8,03	9,40	231	10,9	129	82,9	74,7	140	188	85,5	108	25,0	48,5	108	111
	AE	<LOD	<LOD	<LOD	30,3	3,39	7,45	5,99	5,57	7,40	12,5	5,90	24,3	<LOD	2,95	8,11	8,36
4	**Ofh**	3,70	8,87	10,1	258	10,1	104	65,3	65,1	130	122	57,6	113	36,3	19,2	111	122
	A	<LOD	13,1	<LOD	28,9	3,25	6,30	5,31	5,60	7,48	14,6	4,35	22,6	2,42	2,17	7,54	7,70
5	**Ofh**	3,25	22,8	27,1	265	16,4	200	136	103	215	195	52,5	132	31,8	17,5	152	145
	AE	<LOD	13,9	<LOD	<LOD	2,90	5,11	4,19	4,80	6,54	9,41	4,05	19,2	<LOD	2,02	6,41	5,39
6	**Ofh**	1,65	25,0	21,1	284	17,2	182	117	105	194	150	83,1	138	16,1	27,7	159	158
	A	<LOD	18,3	<LOD	<LOD	2,96	5,73	4,52	4,85	6,95	10,0	4,42	27,6	<LOD	2,21	9,19	8,61
7	**Ofh**	<LOD	36,0	18,5	308	19,2	229	151	104	199	173	74,4	108	16,0	24,8	128	119
	A	<LOD	9,11	2,93	24,5	2,78	5,09	4,07	4,38	6,07	14,2	3,79	28,8	3,05	0,90	9,60	10,1
8	**Ofh**	<LOD	31,1	23,6	290	13,3	160	105	84,5	154	173	73,6	94,1	13,3	24,5	113	95,7
	AE	<LOD	15,6	<LOD	<LOD	<LOD	4,42	3,45	4,16	5,82	8,46	4,37	25,0	3,31	2,19	8,68	9,22
9	**Ofh**	<LOD	26,7	29,5	408	11,7	124	80,4	68,8	129	107	58,3	80,7	10,7	22,8	96,9	92,0
	AE	<LOD	4,43	2,97	20,9	<LOD	4,04	3,10	3,98	5,50	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
10	**Ofh**	<LOD	12,5	16,9	366	22,9	219	138	107	223	200	99,5	128	28,4	43,2	151	150
	AE	<LOD	6,94	<LOD	<LOD	<LOD	4,16	3,21	4,20	5,69	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
11	**Ofh**	8,37	13,4	18,1	282	30,5	228	191	159	411	258	111	155	82,0	40,4	182	154
	AE	<LOD	9,24	6,16	42,1	2,67	4,62	3,56	4,37	5,98	15,9	6,73	18,2	<LOD	3,36	6,05	6,35
12	**Ofh**	3,70	13,0	17,5	289	21,0	197	123	116	251	208	105	144	36,3	65,2	170	145
	AE	<LOD	8,07	4,68	33,3	<LOD	3,82	2,82	<LOD	5,53	<LOD	<LOD	<LOD	2,52	<LOD	<LOD	<LOD
13	**Ofh**	2,90	12,7	17,1	494	24,2	195	183	113	283	232	116	144	28,4	53,7	171	172
	AE	<LOD	7,23	<LOD	27,5	<LOD	3,66	<LOD	4,57	6,19	<LOD	<LOD	<LOD	3,42	<LOD	<LOD	<LOD

Stanowisko		Ace [µg/kg]	Acef [µg/kg]	Fl [µg/kg]	Fen [µg/kg]	Ant [µg/kg]	Fla [µg/kg]	Pir [µg/kg]	BaA [µg/kg]	Chr [µg/kg]	BbF [µg/kg]	BkF [µg/kg]	BaP [µg/kg]	Per [µg/kg]	DahA [µg/kg]	IcdP [µg/kg]	BghiP [µg/kg]
14	**Ofh**	3,44	10,2	13,8	372	23,9	188	179	149	315	204	110	163	33,7	49,9	184	167
	AE	<LOD	11,9	<LOD	45,2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5,66	<LOD	<LOD	<LOD
15	**Ofh**	2,39	11,7	15,8	308	16,2	132	107	89,6	200	224	107	151	23,5	49,1	178	162
	AE	<LOD	15,8	<LOD	35,6	2,47	3,70	2,75	4,02	5,57	7,64	3,56	14,4	3,00	1,78	4,91	5,25
16	**Ofh**	<LOD	5,30	7,15	169	7,33	79,6	69,3	55,2	114	118	42,3	82,7	20,6	27,4	96,3	90,3
	AE	<LOD	8,70	<LOD	29,8	2,48	3,95	3,11	4,21	5,81	<LOD	<LOD	<LOD	3,33	<LOD	<LOD	<LOD
17	**Ofh**	1,76	6,17	8,33	289	11,9	122	83,3	69,9	145	185	79,7	89,4	17,2	33,2	107	106
	AE	<LOD	6,89	<LOD	51,5	2,44	4,68	3,60	4,51	6,34	13,4	6,89	27,4	3,51	3,44	10,1	10,1
18	**Ofh**	<LOD	5,89	7,95	272	9,57	111	63,8	61,8	123	154	89,0	101	15,3	29,7	116	115
	AE	<LOD	11,8	8,07	42,2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4,00	<LOD	<LOD	<LOD
19	**Ofh**	2,37	6,10	8,24	423	12,4	129	77,8	67,1	145	100	36,6	80,7	23,3	20,9	90,8	80,0
	AE	<LOD	9,76	7,18	37,3	2,76	5,03	3,87	4,53	6,11	9,22	5,47	15,1	3,58	2,74	5,14	5,52
20	**Ofh**	<LOD	9,42	12,7	305	7,57	95,9	58,3	54,9	114	99,7	41,6	69,0	21,6	20,6	76,8	78,7
	AE	<LOD	16,3	7,99	62,5	2,76	5,65	4,34	4,57	6,23	15,1	<LOD	22,2	4,14	0,00	7,58	8,54

Objaśnienia symboli WWA: Ace – acenaftylen, Acef – acenaften, Fl – fluoren, Fen – fenantren, Ant – antracen, Fla – fluoranten, Pir – piren, BaA – benzo[a]antracen, Chr – chryzen, BbF – benzo[b]fluoranten, BkF – benzo[k]fluoranten, BaP – benzo[a]piren, Per – perylen, DahA – dibenzo[a,h]antracen, IcdP – indeno[1,2,3-c,d]piren, BghiP – benzo[g,h,i]perylen.

Tabela A4. Zawartości WWA względem liczby pierścieni i sumy w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 1.

Stanowisko		3-pierścieniowe [µg/kg]	4-pierścieniowe [µg/kg]	5-pierścieniowe [µg/kg]	6-pierścieniowe [µg/kg]	ΣWWA [µg/kg]
1	**Ofh**	259	296	276	174	1004
	A	2,79	9,19	24,0	8,14	44,1
2	**Ofh**	323	445	378	197	1343
	AE	23,3	25,7	32,6	10,3	91,8
3	**Ofh**	262	427	455	219	1363
	AE	33,7	26,4	45,7	16,5	122
4	**Ofh**	291	364	348	232	1235
	A	45,2	24,7	46,2	15,3	131
5	**Ofh**	335	654	428	297	1714
	AE	16,8	20,7	34,7	11,8	84,0
6	**Ofh**	348	597	415	317	1678
	A	21,3	22,1	44,2	17,8	105
7	**Ofh**	382	683	396	247	1708
	A	39,3	19,6	50,7	19,7	129

Stanowisko		3-pierścieniowe [µg/kg]	4-pierścieniowe [µg/kg]	5-pierścieniowe [µg/kg]	6-pierścieniowe [µg/kg]	ΣWWA [µg/kg]
8	**Ofh**	358	504	378	209	1448
	AE	15,6	17,8	43,3	17,9	94,6
9	**Ofh**	475	402	279	189	1346
	AE	28,3	16,6	<LOD	<LOD	44,9
10	**Ofh**	419	686	500	301	1905
	AE	6,94	17,3	<LOD	<LOD	24,2
11	**Ofh**	353	990	646	336	2324
	AE	60,2	18,5	44,2	12,4	135
12	**Ofh**	344	687	558	315	1904
	AE	46,0	12,2	2,52	<LOD	60,7
13	**Ofh**	551	774	574	342	2242
	AE	34,7	14,4	3,42	<LOD	52,6
14	**Ofh**	424	832	560	350	2166
	AE	57,1	<LOD	5,66	<LOD	62,8
15	**Ofh**	354	529	555	341	1778
	AE	53,9	16,0	30,4	10,2	110
16	**Ofh**	188	318	291	187	984
	AE	41,0	17,1	3,33	<LOD	61,4
17	**Ofh**	317	421	405	213	1356
	AE	60,8	19,1	54,7	20,3	155
18	**Ofh**	296	359	388	231	1274
	AE	62,0	<LOD	4,00	<LOD	66,0
19	**Ofh**	452	418	261	171	1302
	AE	57,0	19,5	36,1	10,7	123
20	**Ofh**	335	323	252	156	1066
	AE	89,6	20,8	41,5	16,1	168

Tabela A5. Wartości oznaczanych parametrów fizykochemicznych, stężenia pierwiastków śladowych i głównych w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 2

Stanowisko		pH	PEW [µS/cm]	C [%]	SOM [%]	N [%]	C/N	CEC [cmol+/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	S [mg/kg]	K [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Ti [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]
1	**Ofh**	4,0	292	36,1	66,4	1,10	32,9	78,7	0,171	65,1	1,25	2250	3540	20950	970	170	3620	180
	AE	6,0	109	2,28	3,36	0,09	25,3	6,34	0,032	55,1	0,352	550	5610	5160	1350	110	2080	60
2	**Ofh**	4,4	624	39,8	74,0	1,09	36,5	86,8	0,162	33,9	0,874	2460	4130	28310	960	470	3150	190

Stanowisko		pH	PEW [µS/cm]	C [%]	SOM [%]	N [%]	C/N	CEC [cmol+/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	S [mg/kg]	K [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Ti [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]
2	**A**	6,0	108	6,30	9,07	0,15	42,0	18,3	0,053	66,6	0,315	830	8630	10450	3350	70	3740	50
3	**Ofh**	4,2	459	36,6	67,3	0,98	37,3	94,0	0,202	76,2	1,95	2860	3490	30190	1620	<LOD	3870	170
	AE	6,5	174	1,14	1,67	0,05	22,8	14,1	0,050	61,9	0,398	670	5350	11180	3010	80	2270	40
4	**Ofh**	4,7	173	22,3	34,2	0,68	32,7	75,3	0,069	35,2	0,981	2220	4340	26990	1380	<LOD	2490	70
	A	6,7	171	8,09	12,8	0,22	36,8	29,5	0,081	81,4	0,706	1430	6470	27330	2000	80	4060	80
5	**Ofh**	5,0	276	34,8	59,9	1,26	27,6	103	0,192	109	3,54	2670	4520	47550	1890	<LOD	4180	180
	A	7,0	254	2,95	4,34	0,11	26,8	19,8	0,053	54,7	0,476	530	6360	11800	3950	80	2410	40
6	**Ofh**	7,0	848	27,3	46,4	1,40	19,5	120	0,176	59,0	2,35	2870	6190	61940	1620	580	2560	130
	A	6,5	166	2,58	4,44	0,12	21,5	17,6	0,097	47,8	0,567	710	6860	7520	4220	200	2400	50
7	**Ofh**	6,8	696	28,8	48,9	1,08	26,7	119	0,186	69,7	2,09	2670	6940	54690	2510	1040	2900	180
	A	7,2	421	8,85	15,1	0,49	18,1	32,6	0,199	138	1,11	1170	10290	16100	4890	520	4370	120
8	**Ofh**	6,5	313	19,4	31,1	0,95	20,4	83,9	0,151	76,5	1,77	2110	8380	25180	3880	1130	3960	150
	A	6,5	127	5,62	9,68	0,28	20,1	16,6	0,131	81,3	0,893	750	9250	5360	5580	590	4080	80
9	**Ofh**	5,8	483	33,7	56,2	1,24	27,2	90,3	0,207	71,6	4,27	1910	6840	23030	1560	1420	4960	160
	A	6,4	117	3,88	7,09	0,11	35,3	16,7	0,111	72,9	2,24	580	14600	7830	3810	1710	8510	160
10	**Ofh**	6,1	257	23,2	39,7	0,82	28,3	88,5	0,248	178	5,31	1900	6830	31440	2450	1310	5170	320
	AE	6,3	154	2,99	4,41	0,09	33,2	10,1	0,080	61,8	0,667	480	7740	5400	3610	290	2610	70
11	**Ofh**	6,5	518	35,7	59,2	1,56	22,9	113	0,309	94,4	2,92	2700	4920	55360	1530	1720	4330	430
	A	5,7	244	8,44	14,3	0,29	29,1	22,5	0,136	123	1,92	1040	5640	9210	3460	650	2940	180
12	**Ofh**	5,4	251	20,7	28,2	0,55	37,7	82,9	0,101	27,6	0,792	1310	3910	10460	820	130	1860	80
	AE	5,6	83,6	1,54	2,36	0,06	25,6	5,88	0,028	34	0,167	310	4780	2340	890	<LOD	1140	40
13	**Ofh**	5,2	176	23,9	35,6	0,59	40,4	72,8	0,132	51,5	0,618	1420	4260	11660	1480	<LOD	3040	80
	AE	5,3	157	2,66	3,97	0,10	26,6	8,08	0,063	39,9	0,200	520	5870	3500	1570	230	1190	40
14	**Ofh**	4,9	226	23,4	34,5	0,56	41,8	72,4	0,098	44,2	0,721	1260	4480	12630	1320	70	2710	90
	AE	5,3	159	3,90	5,14	0,12	32,5	8,89	0,057	74,4	0,319	690	6260	4980	2000	210	1640	60
15	**Ofh**	4,6	195	27,1	46,7	0,74	36,6	67,4	0,133	37,8	0,988	1510	2960	11690	910	<LOD	2290	110
	AE	5,4	85,8	2,15	1,86	0,07	30,7	5,97	0,045	26,3	0,216	290	4350	1610	1210	130	740	40
16	**Ofh**	4,9	195	25,8	39,6	0,89	29,0	76,9	0,182	115	1,65	1830	5260	18940	1730	160	4790	160
	AE	5,7	126	2,25	3,88	0,08	28,1	9,78	0,050	41,1	0,260	520	7660	5820	2350	110	1860	50
17	**Ofh**	4,1	327	44,1	83,4	1,39	31,7	78,0	0,178	65,3	1,33	2490	2840	22040	1020	<LOD	4250	210
	A	4,6	240	19,7	34,1	0,59	33,3	31,6	0,248	251	1,30	1670	4920	16760	2190	<LOD	6650	230
18	**Ofh**	4,0	349	36,3	66,7	0,99	36,7	78,2	0,147	47,5	0,958	1800	2990	14960	930	<LOD	3580	120
	AE	5,0	177	3,21	5,41	0,11	29,2	8,23	0,065	84,4	0,337	770	6450	4580	1580	130	2650	80
19	**Ofh**	4,2	358	35,7	59,3	0,97	36,8	78,7	0,122	42,1	0,897	1840	3200	19340	1110	230	3000	130

Stanowisko		pH	PEW [µS/cm]	C [%]	SOM [%]	N [%]	C/N	CEC [cmol+/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	S [mg/kg]	K [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Ti [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]
19	**AE**	5,1	124	3,33	4,21	0,12	27,8	8,24	0,055	62,2	0,408	730	7050	4860	2190	170	3680	80
20	**Ofh**	4,6	186	24,9	42,9	0,65	38,3	71,5	0,121	60,1	1,04	2190	4330	15560	1350	<LOD	3800	100
	AE	5,6	99,5	4,41	5,57	0,14	31,5	11,7	0,059	57,6	0,359	720	6160	7640	1640	90	2850	50

Tabela A6. Zawartości oznaczanych WWA w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 2.

Stanowisko		Ace [µg/kg]	Acef [µg/kg]	Fl [µg/kg]	Fen [µg/kg]	Ant [µg/kg]	Fla [µg/kg]	Pir [µg/kg]	BaA [µg/kg]	Chr [µg/kg]	BbF [µg/kg]	BkF [µg/kg]	BaP [µg/kg]	Per [µg/kg]	DahA [µg/kg]	IcdP [µg/kg]	BghiP [µg/kg]
1	**Ofh**	3,29	<LOD	36,7	367	28,4	202	145	138	231	158	83,3	194	61,9	43,4	233	221
	AE	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2,79	5,12	4,07	<LOD	<LOD	6,71	<LOD	12,0	5,23	<LOD	4,21	4,63
2	**Ofh**	<LOD	21,0	28,2	310	17,9	158	126	112	184	148	79,7	184	22,9	33,2	221	210
	A	<LOD	<LOD	0,00	19,9	3,33	6,64	5,16	5,85	7,99	10,4	5,26	14,3	0,00	2,63	5,00	5,26
3	**Ofh**	<LOD	<LOD	35,4	283	12,7	182	115	117	197	133	79,8	179	14,9	26,6	286	215
	AE	<LOD	<LOD	<LOD	30,3	3,39	7,45	5,99	5,57	7,40	12,5	5,90	24,3	<LOD	2,95	8,11	8,06
4	**Ofh**	2,47	27,8	27,8	278	8,31	92,3	121	111	194	151	71,8	166	11,9	23,9	200	190
	A	<LOD	13,1	<LOD	28,9	3,25	6,30	5,31	5,60	7,48	14,6	4,35	22,6	2,42	2,17	7,54	8,01
5	**Ofh**	<LOD	25,4	45,6	364	6,45	101	98,8	107	162	134	66,1	368	11,7	28,7	368	230
	A	<LOD	13,9	<LOD	<LOD	2,90	5,11	4,19	4,80	6,54	9,41	4,05	19,2	<LOD	2,02	7,16	7,39
6	**Ofh**	<LOD	32,4	26,7	267	14,8	127	124	101	160	140	83,9	202	7,35	28,0	242	202
	A	<LOD	18,3	<LOD	<LOD	2,96	5,73	4,52	4,85	6,95	10,0	4,42	27,6	<LOD	2,21	9,19	9,61
7	**Ofh**	3,11	28,5	23,4	234	14,0	140	108	95,8	204	168	74,0	186	8,82	24,7	223	212
	A	<LOD	9,11	2,93	24,5	2,78	5,09	4,07	4,38	6,07	14,2	3,79	28,8	3,05	0,90	9,60	9,08
8	**Ofh**	3,37	<LOD	29,7	297	14,7	168	130	94,7	229	169	64,4	179	8,38	40,8	223	223
	A	<LOD	15,6	<LOD	<LOD	<LOD	4,42	3,45	4,16	5,82	8,46	4,37	25,0	3,31	2,19	8,34	8,42
9	**Ofh**	<LOD	0,00	34,3	343	13,2	132	96,6	71,6	153	127	45,7	108	19,9	21,9	130	118
	A	<LOD	4,43	2,97	20,9	<LOD	4,04	3,10	3,98	5,50	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
10	**Ofh**	<LOD	20,8	43,5	348	5,28	50,6	38,5	69,8	148	164	75,3	227	10,8	31,8	284	227
	AE	<LOD	6,94	<LOD	<LOD	<LOD	4,16	3,21	4,20	5,69	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
11	**Ofh**	<LOD	27,7	12,3	335	15,4	201	190	166	167	155	86,1	235	3,19	35,4	282	232
	A	<LOD	9,24	6,16	42,1	2,67	4,62	3,56	4,37	5,98	15,9	6,73	18,2	0,00	3,36	6,05	6,99
12	**Ofh**	2,57	24,2	9,36	287	7,15	71,5	56,2	54,2	122	74,8	35,5	113	67,8	11,8	136	110
	AE	<LOD	8,07	4,68	33,3	<LOD	3,82	2,82	<LOD	5,53	<LOD	<LOD	<LOD	2,52	<LOD	<LOD	<LOD
13	**Ofh**	3,49	21,7	33,2	332	13,1	131	108	79,8	172	119	41,7	107	15,5	13,9	129	102
	AE	<LOD	7,23	<LOD	27,5	0,00	3,66	<LOD	4,57	6,19	<LOD	<LOD	<LOD	3,42	<LOD	<LOD	<LOD

Stanowisko		Ace [µg/kg]	Acef [µg/kg]	Fl [µg/kg]	Fen [µg/kg]	Ant [µg/kg]	Fla [µg/kg]	Pir [µg/kg]	BaA [µg/kg]	Chr [µg/kg]	BbF [µg/kg]	BkF [µg/kg]	BaP [µg/kg]	Per [µg/kg]	DahA [µg/kg]	IcdP [µg/kg]	BghiP [µg/kg]
14	**Ofh**	5,77	35,8	17,9	179	11,6	116	83,5	77,6	157	123	45,5	93,6	19,3	15,2	112	106
	AE	<LOD	11,9	<LOD	45,2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5,66	<LOD	<LOD	<LOD
15	**Ofh**	3,06	47,5	47,3	473	12,6	126	100	81,5	182	132	69,2	114	19,9	23,1	137	113
	AE	<LOD	15,8	<LOD	35,6	2,47	3,70	2,75	4,02	5,57	7,64	3,56	14,4	3,00	1,78	4,81	5,45
16	**Ofh**	3,40	26,1	38,4	384	7,30	163	128	75,1	186	151	54,6	107	12,4	18,2	128	102
	AE	<LOD	8,70	<LOD	29,8	2,48	3,95	3,11	4,21	5,81	<LOD	<LOD	<LOD	3,33	<LOD	<LOD	<LOD
17	**Ofh**	3,58	20,7	18,6	186	7,32	128	95,6	75,8	154	123	30,3	89,4	9,34	10,1	107	91,9
	A	<LOD	6,89	<LOD	51,5	2,44	4,68	3,60	4,51	6,34	13,4	6,89	27,4	3,51	3,44	9,14	10,2
18	**Ofh**	4,08	35,2	40,3	357	12,0	120	98,2	80,1	165	102	49,9	101	27,7	16,6	121	105
	AE	<LOD	11,8	8,07	42,2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4,00	<LOD	<LOD	<LOD
19	**Ofh**	3,65	29,3	35,9	284	19,5	195	147	86,5	202	173	84,9	93,2	35,1	28,3	112	102
	AE	<LOD	9,76	7,18	37,3	2,76	5,03	3,87	4,53	6,11	9,22	4,47	15,1	3,58	2,74	5,04	5,82
20	**Ofh**	4,22	48,9	40,0	359	14,8	148	124	77,8	159	132	47,1	103	15,5	15,7	123	115
	AE	<LOD	16,3	7,99	62,5	2,76	5,65	4,34	4,57	6,23	15,1	<LOD	22,2	4,14	<LOD	7,40	7,54

Objaśnienia symboli WWA: *vide* tabela A3.

Tabela A7. Zawartości WWA względem liczby pierścieni i sumy w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 2.

Stanowisko		3-pierścieniowe [µg/kg]	4-pierścieniowe [µg/kg]	5-pierścieniowe [µg/kg]	6-pierścieniowe [µg/kg]	ΣWWA [µg/kg]
1	**Ofh**	435	715	541	454	2146
	AE	2,79	9,19	24,0	8,84	44,8
2	**Ofh**	377	580	467	430	1854
	A	23,3	25,7	32,6	10,3	91,8
3	**Ofh**	331	611	433	501	1877
	AE	33,7	26,4	45,7	16,2	122
4	**Ofh**	344	518	424	389	1676
	A	45,2	24,7	46,2	15,6	132
5	**Ofh**	442	469	609	599	2118
	A	16,8	20,7	34,7	14,6	86,7
6	**Ofh**	340	512	461	444	1758
	A	21,3	22,1	44,2	18,8	106
7	**Ofh**	303	548	461	435	1747
	A	39,3	19,6	50,7	18,7	128
8	**Ofh**	344	621	462	447	1874
	A	15,6	17,8	43,3	16,8	93,5

Stanowisko		3-pierścieniowe [µg/kg]	4-pierścieniowe [µg/kg]	5-pierścieniowe [µg/kg]	6-pierścieniowe [µg/kg]	ΣWWA [µg/kg]
9	**Ofh**	390	453	323	248	1414
	A	28,3	16,6	<LOD	<LOD	44,9
10	**Ofh**	418	307	508	511	1744
	AE	6,94	17,3	<LOD	<LOD	24,2
11	**Ofh**	390	723	515	513	2141
	A	60,2	18,5	44,2	13,0	136
12	**Ofh**	330	304	303	246	1184
	AE	46,0	12,2	2,52	<LOD	60,7
13	**Ofh**	404	491	297	231	1423
	AE	34,7	14,4	3,42	<LOD	52,6
14	**Ofh**	250	434	297	218	1199
	AE	57,1	<LOD	5,66	<LOD	62,8
15	**Ofh**	584	489	359	251	1683
	AE	53,9	16,0	30,4	10,3	111
16	**Ofh**	459	551	343	230	1583
	AE	41,0	17,1	3,33	<LOD	61,4
17	**Ofh**	236	453	262	199	1150
	A	60,8	19,1	54,7	19,4	154
18	**Ofh**	449	463	297	225	1434
	AE	62,0	<LOD	4,00	<LOD	66,0
19	**Ofh**	372	630	415	214	1630
	AE	57,0	19,5	35,1	10,9	123
20	**Ofh**	467	508	313	238	1526
	AE	89,6	20,8	41,5	14,9	167

Tabela A8. Wartości oznaczanych parametrów fizykochemicznych, stężenia pierwiastków śladowych i głównych w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 3

Stanowisko		pH	PEW [µS/cm]	C [%]	SOM [%]	N [%]	C/N	CEC [cmol+/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	S [mg/kg]	K [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Ti [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]
1	**Ofh**	5,2	437	24,8	37,5	0,64	36,0	74,4	0,194	74,7	2,07	1790	4540	30520	1290	580	3120	130
	AE	5,7	143	3,39	4,70	0,10	29,1	9,32	0,081	94,9	0,446	720	7600	5710	2210	250	2800	70
2	**Ofh**	4,9	139	40,2	73,6	1,45	37,7	73,6	0,264	35,8	1,38	2550	3130	31040	660	300	2810	210
	AE	4,7	231	6,36	8,71	0,21	36,0	13,5	0,102	63,2	0,525	1030	6410	9270	1510	<LOD	2730	70
3	**Ofh**	4,1	180	30,2	45,4	0,69	35,3	72,1	0,159	36,2	0,519	1780	3940	16760	1330	<LOD	2090	60

Stanowisko		pH	PEW [µS/cm]	C [%]	SOM [%]	N [%]	C/N	CEC [cmol+/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	S [mg/kg]	K [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Ti [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]
3	**AE**	4,9	107	1,63	2,38	0,06	25,9	5,85	0,023	32,8	0,086	480	5710	1430	1000	70	2500	20
4	**Ofh**	4,4	286	35,0	62,8	0,97	29,9	82,9	0,176	34,7	0,800	2120	3750	23280	820	310	3150	130
	AE	4,3	97,6	4,20	5,83	0,17	36,4	7,12	0,037	38,5	0,144	820	6990	2750	1290	80	3540	50
5	**Ofh**	4,5	569	32,3	58,0	1,13	44,3	97,5	0,152	99,8	1,66	2320	4130	35510	1440	330	4270	130
	A	4,8	71,1	5,64	7,83	0,19	27,8	20,3	0,111	228	1,26	630	8630	7750	3470	360	9650	120

Tabela A9. Zawartości oznaczanych WWA w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 3.

Stanowisko		Ace [µg/kg]	Acef [µg/kg]	Fl [µg/kg]	Fen [µg/kg]	Ant [µg/kg]	Fla [µg/kg]	Pir [µg/kg]	BaA [µg/kg]	Chr [µg/kg]	BbF [µg/kg]	BkF [µg/kg]	BaP [µg/kg]	Per [µg/kg]	DahA [µg/kg]	IcdP [µg/kg]	BghiP [µg/kg]
1	**Ofh**	5,64	30,4	17,4	316	17,1	162	126	123	200	248	114	92,3	36,6	37,9	111	94,2
	AE	<LOD	2,08	1,49	33,0	4,48	9,14	6,95	6,71	9,85	15,7	7,06	16,5	5,12	3,53	5,49	6,04
2	**Ofh**	5,98	32,1	18,3	260	19,8	210	162	96,2	227	280	49,0	110	37,5	16,3	126	121
	AE	<LOD	3,10	2,23	77,5	6,69	14,9	12,1	9,65	13,3	24,0	8,08	19,4	6,69	4,04	6,46	6,76
3	**Ofh**	5,63	30,2	17,2	516	26,5	251	207	118	235	346	92,0	118	52,6	30,7	142	117
	AE	1,70	2,12	1,52	15,2	4,55	9,15	7,67	6,53	8,90	13,0	14,5	15,8	4,23	7,26	5,28	5,09
4	**Ofh**	9,55	51,3	29,3	416	17,2	153	114	87,3	168	210	93,6	109	45,7	31,2	131	115
	AE	<LOD	<LOD	<LOD	56,4	4,04	6,45	4,99	5,08	7,12	12,3	6,03	18,7	6,07	3,02	6,24	6,44
5	**Ofh**	7,90	42,4	24,2	341	21,7	181	148	91,1	193	214	152	160	47,7	50,7	192	148
	A	<LOD	<LOD	<LOD	40,26	3,34	6,32	5,06	5,13	7,05	10,3	3,38	18,5	2,08	1,69	7,18	7,13

Objaśnienia symboli WWA: *vide* tabela A3.

Tabela A10. Zawartości WWA względem liczby pierścieni i sumy w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 3.

Stanowisko		3-pierścieniowe [µg/kg]	4-pierścieniowe [µg/kg]	5-pierścieniowe [µg/kg]	6-pierścieniowe [µg/kg]	ΣWWA [µg/kg]
1	**Ofh**	386	611	529	205	1731
	AE	41,1	32,7	47,9	11,5	133
2	**Ofh**	336	695	493	247	1771
	AE	89,5	50,0	62,2	13,2	215
3	**Ofh**	595	811	640	259	2305
	AE	25,1	32,3	54,8	10,4	123
4	**Ofh**	523	522	490	246	1782
	AE	60,5	23,6	46,1	12,7	143
5	**Ofh**	438	613	625	340	2015
	A	43,6	23,6	36,0	14,3	117

Tabela A11. Wartości oznaczanych parametrów fizykochemicznych, stężenia pierwiastków śladowych i głównych w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 4

Stanowisko		pH	PEW [µS/cm]	C [%]	SOM [%]	N [%]	C/N	CEC [cmol+/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	S [mg/kg]	K [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Ti [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]
1	**Ofh**	3,3	426	44,7	83,2	1,74	25,7	78,9	0,324	48,7	1,28	2890	3550	17260	1100	380	4110	230
	A	3,1	281	15,7	26,1	0,51	30,7	21,2	0,271	102	0,316	690	10040	2640	3990	<LOD	5980	50
2	**Ofh**	4,2	621	40,9	74,5	1,46	28,0	75,7	0,354	108	3,35	2680	5000	18770	1510	2970	5710	230
	A	3,9	162	13,0	20,6	0,41	31,7	17,8	0,390	220	0,646	970	12270	2860	4420	920	10870	80
3	**Ofh**	3,5	480	38,8	71,5	1,66	23,4	77,1	0,383	60,5	0,942	2330	5210	12100	2010	1850	3620	100
	A	3,6	127	5,69	7,84	0,12	47,4	13,3	0,132	94,6	0,161	240	9150	1020	4260	50	3440	30
4	**Ofh**	4,4	512	38,6	68,5	1,90	20,3	75,6	0,593	134	1,51	2810	6090	13540	2340	4970	8960	180
	A	3,8	178	14,7	22,2	0,52	28,9	17,3	0,322	149	0,208	1060	10750	1560	1560	60	6500	40
5	**Ofh**	3,8	440	41,1	74,9	1,90	21,6	79,8	0,508	89,1	2,26	2480	4860	13850	1690	3750	5850	220
	A	3,4	356	26,1	46,7	1,01	25,9	25,7	0,656	189	0,370	2250	9560	3280	3290	<LOD	8810	90
6	**Ofh**	4,5	324	40,7	77,8	2,13	19,1	75,5	0,482	146	1,07	1870	2108	2443	1056	300	29824	98
	A	4,6	260	27,5	51,3	1,23	22,4	23,7	0,506	106	0,556	1920	4642	887	1798	<LOD	22974	54
7	**Ofh**	5,2	430	34,6	59,2	1,43	24,2	73,6	0,552	127	1,84	1570	4760	5508	1606	7095	12234	114
	AE	5,1	243	10,4	17,9	0,43	24,1	17,8	0,329	152	0,360	<LOD	10564	1321	3522	611	19805	62,0
8	**Ofh**	5,2	554	39,1	72,5	2,11	18,5	85,1	0,417	98,6	1,45	2060	3318	11462	940	5220	8924	101
	A	4,7	253	29,6	49,2	1,37	21,6	21,2	0,616	187	0,805	1560	6034	1321	2049	241	17364	88,0
9	**Ofh**	5,0	383	36,7	65,2	1,78	20,6	75,6	0,410	83,1	1,94	1460	3415	3272	1238	747	12268	134
	AE	4,4	247	11,7	20,6	0,54	21,6	20,0	0,388	73,3	0,290	<LOD	7501	939	2463	676	22571	102
10	**Ofh**	5,2	620	38,1	71,3	1,79	21,3	77,3	0,380	44,2	2,02	1610	2924	15916	989	11560	6161	173
	AE	5,1	239	8,29	11,2	0,30	27,6	15,8	0,115	77,2	0,317	<LOD	8647	1215	3338	151	11104	48
11	**Ofh**	5,3	550	36,7	65,2	1,83	20,1	81,0	0,433	76,3	1,66	1640	3775	9884	1288	10513	8000	166
	AE	5,0	218	10,3	16,6	0,43	23,9	15,4	0,417	198	0,550	600	8719	1506	3215	987	12670	71
12	**Ofh**	4,2	361	47,0	81,4	2,86	16,4	74,6	0,143	17,1	0,529	2670	1002	9292	366	1996	3330	145
	A	4,3	297	19,7	35,6	1,22	16,1	20,9	0,247	87,2	0,167	1450	4346	1708	2179	76	10071	38
13	**Ofh**	4,8	337	35,2	63,8	1,66	21,2	73,9	0,330	110	2,64	1520	6716	7864	1365	2838	12160	179
	A	4,9	328	17,7	30,5	0,98	18,1	19,4	0,715	193	0,385	<LOD	7338	1671	2425	1574	25867	106
14	**Ofh**	5,9	564	36,5	65,0	1,69	21,6	82,5	0,250	54,4	2,01	1410	4150	11324	1335	11796	7169	124
	AE	5,0	265	12,4	19,0	0,40	31,1	16,5	0,422	154	0,409	520	8783	1737	3042	227	12848	81
15	**Ofh**	4,5	341	41,7	79,0	2,45	17,0	74,8	0,170	113	0,628	1600	2651	6309	1287	601	10084	105
	A	4,0	283	26,6	41,5	1,29	20,6	23,2	0,508	200	0,339	1250	5468	1492	2860	<LOD	10732	62

Tabela A12. Zawartości oznaczanych WWA w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 4.

Stanowisko		Ace [µg/kg]	Acef [µg/kg]	Fl [µg/kg]	Fen [µg/kg]	Ant [µg/kg]	Fla [µg/kg]	Pir [µg/kg]	BaA [µg/kg]	Chr [µg/kg]	BbF [µg/kg]	BkF [µg/kg]	BaP [µg/kg]	Per [µg/kg]	DahA [µg/kg]	IcdP [µg/kg]	BghiP [µg/kg]
1	**Ofh**	1,96	9,82	5,63	84,5	6,88	124	110	90,4	194	37,7	17,1	90,2	15,7	<LOD	<LOD	<LOD
	A	1,72	8,62	5,10	76,6	5,42	125	101	69,3	146	204	36,8	74,6	13,8	42,7	44,5	40,9
2	**Ofh**	1,95	9,73	5,54	83,0	6,49	122	91,5	72,7	173	204	21,8	101	15,6	<LOD	11,6	<LOD
	A	2,30	11,5	11,5	173	8,74	289	228	128	311	831	<LOD	125	18,4	<LOD	<LOD	<LOD
3	**Ofh**	2,30	11,5	4,56	68,4	3,13	95,3	69,3	64,3	142	165	20,7	109	18,4	<LOD	<LOD	<LOD
	A	2,23	11,2	7,89	118	6,09	208	163	105	223	367	113	115	17,8	<LOD	17,8	15,1
4	**Ofh**	1,98	9,92	8,90	133	7,70	211	167	117	279	500	173	128	15,9	<LOD	<LOD	<LOD
	A	3,09	15,4	20,3	305	12,4	534	460	235	482	1318	<LOD	169	24,7	<LOD	29,1	23,6
5	**Ofh**	2,39	12,0	6,33	95,0	6,34	127	95,1	90,6	186	245	86,7	127	19,1	<LOD	<LOD	<LOD
	A	<LOD	<LOD	13,5	202	9,24	365	283	140	401	890	<LOD	142	<LOD	<LOD	25,7	20,6
6	**Ofh**	3,60	10,8	4,80	128	16,4	507	358	228	330	504	175	212	7,19	163	204	65,2
	A	3,67	11,0	6,38	33,6	6,13	68,4	50,0	32,1	85,3	105	45,1	16,3	7,34	<LOD	<LOD	<LOD
7	**Ofh**	5,24	15,7	12,0	60,0	<LOD	194	141	77,0	159	213	66,1	64,4	10,5	<LOD	<LOD	<LOD
	AE	6,41	19,2	14,4	83,8	10,4	348	257	121	241	313	94,4	138	12,8	71,0	112	89,2
8	**Ofh**	2,92	8,77	13,9	54,7	7,82	197	129	98,8	206	186	68,6	112	5,85	<LOD	<LOD	<LOD
	A	1,72	5,16	9,87	97,4	9,53	444	297	140	330	531	167	205	3,44	90,6	286	166
9	**Ofh**	6,57	19,7	11,9	81,8	12,6	322	237	142	254	340	120	229	13,1	<LOD	<LOD	<LOD
	AE	2,69	8,07	25,4	83,6	9,99	371	261	145	336	450	155	203	5,38	91,8	147	109
10	**Ofh**	3,59	10,8	5,49	45,1	6,17	141	98,0	55,5	126	133	40,2	47,9	7,17	91,9	<LOD	<LOD
	AE	2,73	8,20	16,9	38,4	5,15	128	95,6	45,2	92,0	130	48,1	51,7	5,47	51,0	<LOD	<LOD
11	**Ofh**	4,43	13,3	16,2	63,6	7,48	227	154	97,1	186	251	82,3	115	8,86	<LOD	<LOD	<LOD
	AE	11,5	34,5	7,04	113	12,9	447	310	166	315	359	116	174	23,0	71,3	157	108
12	**Ofh**	4,08	12,2	16,8	54,8	9,07	137	100	70,3	132	226	70,3	145	8,15	<LOD	<LOD	<LOD
	A	3,65	10,9	6,92	117	10,1	531	346	177	441	602	191	224	7,29	159	<LOD	<LOD
13	**Ofh**	4,57	13,7	9,54	28,8	<LOD	85,8	60,8	42,3	70,0	89,0	32,0	68,3	9,14	276	<LOD	<LOD
	A	4,08	12,3	5,70	66,8	8,38	246	174	103	242	312	94,5	123	8,17	<LOD	107	57,4
14	**Ofh**	7,39	22,2	14,1	49,2	10,1	128	87,1	51,7	96,8	130	53,2	30,1	14,8	134	<LOD	<LOD
	AE	13,6	40,7	11,1	98,4	11,9	361	281	134	284	376	129	171	27,1	79,1	132	96,3
15	**Ofh**	14,9	44,7	17,9	85,3	14,8	257	168	85,2	201	266	98,7	168	29,8	<LOD	<LOD	<LOD
	A	7,98	23,9	7,91	125	18,15	378	270	150	392	446	149	187	16,0	<LOD	119	78,2

Objaśnienia symboli WWA: *vide* tabela A3.

Tabela A13. Zawartości WWA względem liczby pierścieni i sumy w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 4.

Stanowisko		3-pierścieniowe [µg/kg]	4-pierścieniowe [µg/kg]	5-pierścieniowe [µg/kg]	6-pierścieniowe [µg/kg]	ΣWWA [µg/kg]
1	**Ofh**	109	519	161	<LOD	789
	A	97,4	441	372	85,5	996
2	**Ofh**	107	459	343	11,6	920
	A	207	955	975	<LOD	2137
3	**Ofh**	89,9	370	313	<LOD	773
	A	146	699	614	32,9	1491
4	**Ofh**	162	774	816	<LOD	1752
	A	356	1712	1511	52,7	3632
5	**Ofh**	122	499	477	<LOD	1098
	A	225	1189	1032	46,3	2492
6	**Ofh**	163	1424	1060	269	2917
	A	60,8	236	174	<LOD	471
7	**Ofh**	93,0	571	354	<LOD	1019
	AE	134	966	629	201	1930
8	**Ofh**	88,1	631	373	<LOD	1092
	A	124	1210	997	452	2783
9	**Ofh**	133	955	702	<LOD	1789
	AE	130	1113	906	255	2404
10	**Ofh**	71,1	420	320	<LOD	811
	AE	71,4	361	287	<LOD	719
11	**Ofh**	105	664	456	<LOD	1226
	AE	179	1237	742	266	2425
12	**Ofh**	97,0	440	450	<LOD	987
	A	149	1495	1184	<LOD	2828
13	**Ofh**	56,6	259	474	<LOD	790
	A	97,2	765	537	164	1564
14	**Ofh**	103	364	362	<LOD	829
	AE	176	1060	781	229	2246
15	**Ofh**	178	711	563	<LOD	1451
	A	183	1189	798	197	2368

Tabela A14. Wartości oznaczanych parametrów fizykochemicznych, stężenia pierwiastków śladowych i głównych w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 5

Stanowisko		pH	PEW [µS/cm]	C [%]	SOM [%]	N [%]	C/N	CEC [cmol+/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cd [mg/kg]	S [mg/kg]	K [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Ti [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Zn [mg/kg]
1	**Ofh**	3,5	596	41,8	74,8	1,16	36,0	76,3	0,231	34,3	0,728	2090	4640	14640	1000	340	3370	30
	AE	4,7	90,8	2,33	2,74	0,08	29,1	5,74	0,058	32,3	0,126	350	6110	1930	1360	<LOD	2640	130
2	**Ofh**	4,2	452	29,0	50,0	0,77	37,7	75,1	0,232	37,0	0,570	1860	4740	14860	1210	1790	2610	20
	AE	4,3	93,8	3,24	3,81	0,09	36,0	6,05	0,075	30,0	0,144	570	8100	2170	2150	<LOD	2530	100
3	**Ofh**	4,1	416	39,5	70,7	1,12	35,3	76,9	0,325	84,9	1,60	2280	5130	18940	1580	1990	5070	30
	AE	4,5	107	3,11	4,93	0,12	25,9	7,01	0,097	52,0	0,137	780	9640	2660	3070	170	4300	170
4	**Ofh**	3,9	362	34,4	60,7	1,15	29,9	77,0	0,223	44,2	0,541	1910	4450	18640	1200	230	3580	30
	AE	4,2	97,6	5,46	6,05	0,15	36,4	7,73	0,076	41,4	0,087	760	8310	2660	1900	<LOD	2800	120
5	**Ofh**	3,6	421	39,4	68,0	0,89	44,3	76,9	0,211	36,1	0,397	1960	4010	14300	980	150	3020	10
	AE	4,6	71,1	1,11	1,31	0,04	27,8	5,39	0,039	16,9	0,030	310	5400	1100	690	<LOD	1400	90

Tabela A15. Zawartości oznaczanych WWA w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 5.

Stanowisko		Ace [µg/kg]	Acef [µg/kg]	Fl [µg/kg]	Fen [µg/kg]	Ant [µg/kg]	Fla [µg/kg]	Pir [µg/kg]	BaA [µg/kg]	Chr [µg/kg]	BbF [µg/kg]	BkF [µg/kg]	BaP [µg/kg]	Per [µg/kg]	DahA [µg/kg]	IcdP [µg/kg]	BghiP [µg/kg]
1	**Ofh**	6,53	32,6	28,2	227	17,4	151	125	96,0	195	241	54,6	109	38,3	18,2	119	108
	AE	<LOD	<LOD	<LOD	26,9	6,32	22,8	9,77	8,49	11,4	23,5	4,53	22,1	1,33	2,27	7,55	8,18
2	**Ofh**	7,15	35,8	29,9	353	26,0	187	155	137	178	212	117	122	65,0	39,1	126	117
	AE	<LOD	<LOD	<LOD	32,7	6,34	25,9	10,4	8,85	12,8	37,0	15,6	43,9	6,02	7,79	15,6	15,9
3	**Ofh**	8,06	40,3	28,1	238	23,7	223	166	101	149	197	55,0	94,9	39,6	18,3	110	108
	AE	<LOD	4,03	1,70	50,2	5,12	25,4	10,8	7,36	9,79	26,0	6,24	33,6	12,2	3,12	11,7	12,9
4	**Ofh**	7,85	39,3	47,8	204	30,0	245	175	128	174	206	76,1	93,2	45,8	25,4	99,8	84,8
	AE	<LOD	3,93	<LOD	44,6	4,57	21,2	8,80	6,41	8,41	15,4	13,9	20,3	5,84	6,96	6,77	6,81
5	**Ofh**	6,95	34,7	39,5	223	24,6	194	144	99,5	140	187	145	104	46,5	48,2	113	105
	AE	<LOD	<LOD	<LOD	35,8	4,86	10,6	4,33	4,98	6,43	11,1	19,0	25,6	7,61	9,49	8,54	9,15

Objaśnienia symboli WWA: *vide* tabela A3.

Tabela A16. Zawartości WWA względem liczby pierścieni i sumy w próbkach pobranych z obszaru badawczego nr 5.

Stanowisko		3-pierścieniowe [µg/kg]	4-pierścieniowe [µg/kg]	5-pierścieniowe [µg/kg]	6-pierścieniowe [µg/kg]	ΣWWA [µg/kg]
1	**Ofh**	311	567	461	227	1566
	AE	33,2	52,5	53,6	15,7	155
2	**Ofh**	451	658	555	243	1907
	AE	39,0	58,0	110	31,5	239
3	**Ofh**	339	638	405	218	1600
	AE	61,1	53,3	81,1	24,6	220
4	**Ofh**	328	722	447	185	1682
	AE	53,1	44,8	62,4	13,6	174
5	**Ofh**	329	577	531	218	1655
	AE	40,7	26,4	72,8	17,7	158

Tabela A17. Zawartości grup funkcyjnych w wybranych próbkach z podpoziomu Ofh oraz poziomów A i AE.

Stanowisko		Gr. zasadowe	Gr. karboksylowe	Gr. laktonowe	Gr. fenolowe	Gr. karbonylowe
		µmol/g				
liściasty	**2 Ofh obsz. 1**	0,922	0,375	1,14	1,89	-
liściasty	**2 AE obsz. 1**	0,250	-	0,703	0,547	-
liściasty	**4 Ofh obsz. 1**	1,41	0,625	1,09	1,09	-
liściasty	**4 A obsz. 1**	1,00	0,438	0,797	0,859	-
iglasty	**17 Ofh obsz. 1**	0,500	0,375	1,83	1,64	-
iglasty	**17 A obsz. 1**	0,094	0,094	0,547	0,891	-
niższe wysokości	**4 Ofh obsz. 2**	0,609	0,094	1,28	1,41	-
niższe wysokości	**4 A obsz. 2**	0,547	-	0,922	0,813	-
niższe wysokości	**16 Ofh obsz. 2**	0,500	0,438	1,38	2,00	-
niższe wysokości	**16 AE obsz. 2**	0,156	-	0,500	1,06	-
wyższe wysokości	**8 Ofh obsz. 2**	0,797	0,250	1,03	0,672	-
wyższe wysokości	**8 A obsz. 2**	0,203	0,219	0,703	1,28	-
wyższe wysokości	**10 Ofh obsz. 2**	1,08	0,375	1,09	1,05	-
wyższe wysokości	**10 AE obsz. 2**	0,250	-	0,672	0,609	-
	3 Ofh obsz. 4	0,375	0,688	2,13	1,88	-

Stanowisko		Gr. zasadowe	Gr. karboksylowe	Gr. laktonowe	Gr. fenolowe	Gr. karbonylowe
	3 A obsz. 4	0,063	0,109	1,02	0,688	-
	6 Ofh obsz. 4	0,281	0,188	2,91	1,72	-
	6 A obsz. 4	0,438	0,813	1,69	2,44	-
	12 Ofh obsz. 4I	0,656	0,250	2,38	2,69	-
	12 A obsz. 4	0,188	-	1,34	1,36	-

Wyjaśnienie skrótów: obsz. 1 – obszar badawczy nr 1, obsz. 2 – obszar badawczy nr 2, obsz. 4 – obszar badawczy nr 4.

Tabela A18. Wartości wskaźnika frakcji krystalicznej, amorficznej i indeksu krystaliczności w badanych próbkach.

Próbka	Pole powierzchni dyfraktogramu	Pole powierzchni refleksów (zawartość fazy krystalicznej)	Pole powierzchni dyfraktogramu – pole powierzchni refleksów (zawartość fazy amorficznej)	Indeks krystaliczności [%]
1 Ofh obsz. 4	69470	2721	66749	3,92
1 A obsz. 4	37300	9229	28071	24,7
2 Ofh obsz. 4	58412	3288	55124	5,63
2 A obsz. 4	36789	7460	29329	20,3
3 Ofh obsz. 4	55832	4847	50985	8,68
3 A obsz. 4	33232	12226	21006	36,8
4 Ofh obsz. 4	55012	4662	50351	8,47
4 A obsz. 4	37583	11359	26224	30,2
5 Ofh obsz. 4	57701	3215	54486	5,57
5 A obsz. 4	43239	7089	36151	16,4
1 Ofh obsz. 1	49347	3917	45430	7,94
1 A obsz. 1	35948	13578	22370	37,8
18 Ofh obsz. 1	39701	8576	31125	21,6
18 AE obsz. 1	34664	16833	17830	48,6
7 Ofh obsz. 2	43727	6297	37430	14,4
7 A obsz. 2	35478	9876	25602	27,8
16 Ofh obsz. 2	42773	7827	34946	18,3
16 AE obsz. 2	36376	14795	21581	40,7

Wyjaśnienie skrótów: *vide* tabela A17.

Tabela A19. Współczynniki korelacji rang Spearmana dla wszystkich próbek oraz dla próbek z (pod)poziomów Ofh, A i AE ze wszystkich stanowisk. Pogrubione wartości są istotne statystycznie ($p<0,05$).

	Wszystkie próbki (n=130)																				
	pH	**PEW**	**SOM**	**C**	**N**	**C/N**	**CEC**	**Cd**	**Pb**	**Hg**	**S**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Mn**	**Fe**	**Zn**	**3-pierśc.**	**4-pierśc.**	**5-pierśc.**	**6-pierśc.**	**ΣWWA**
pH	1,00	**-0,25**	**-0,49**	**-0,50**	**-0,40**	**-0,21**	-0,15	0,07	-0,09	**-0,37**	**-0,37**	**0,34**	0,07	**0,27**	-0,04	**-0,21**	-0,14	**-0,43**	**-0,50**	**-0,48**	**-0,20**	**-0,47**
PEW	-	1,00	**0,84**	**0,84**	**0,84**	-0,04	**0,88**	**0,71**	**0,35**	**0,76**	**0,81**	**-0,48**	**0,63**	-0,15	**0,60**	**0,47**	**0,77**	**0,62**	**0,60**	**0,59**	**0,62**	**0,60**
SOM	-	-	1,00	**0,99**	**0,95**	0,05	**0,85**	**0,68**	**0,26**	**0,76**	**0,88**	**-0,67**	**0,59**	**-0,35**	**0,57**	**0,48**	**0,79**	**0,67**	**0,65**	**0,64**	**0,69**	**0,65**
C	-	-	-	1,00	**0,94**	0,08	**0,85**	**0,68**	**0,24**	**0,75**	**0,88**	**-0,68**	**0,60**	**-0,36**	**0,55**	**0,45**	**0,78**	**0,68**	**0,66**	**0,65**	**0,69**	**0,66**
N	-	-	-	-	1,00	**-0,19**	**0,82**	**0,70**	**0,38**	**0,82**	**0,86**	**-0,58**	**0,51**	**-0,23**	**0,64**	**0,57**	**0,77**	**0,62**	**0,68**	**0,69**	**0,72**	**0,67**
C/N	-	-	-	-	-	1,00	0,12	-0,04	**-0,30**	**-0,22**	0,06	**-0,23**	**0,32**	**-0,29**	**-0,38**	**-0,33**	-0,01	**0,33**	-0,02	-0,04	0,12	0,07
CEC	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,81**	**0,23**	**0,65**	**0,86**	**-0,58**	**0,83**	**-0,22**	**0,51**	**0,38**	**0,82**	**0,73**	**0,54**	**0,55**	**0,72**	**0,61**
Cd	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,44**	**0,60**	**0,70**	**-0,37**	**0,72**	0,01	**0,74**	**0,48**	**0,89**	**0,47**	**0,34**	**0,41**	**0,57**	**0,40**
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,62**	**0,26**	**0,25**	0,00	**0,58**	**0,43**	**0,73**	**0,39**	0,13	**0,42**	**0,43**	0,17	**0,36**
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,68	**-0,24**	**0,27**	0,10	**0,69**	**0,74**	**0,66**	**0,50**	**0,74**	**0,75**	**0,57**	**0,70**
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**-0,57**	**0,75**	**-0,25**	**0,54**	**0,39**	**0,79**	**0,70**	**0,61**	**0,61**	**0,69**	**0,65**
K	--	--	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**-0,50**	**0,76**	-0,13	0,07	**-0,43**	**-0,52**	**-0,28**	**-0,25**	**-0,42**	**-0,33**
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**-0,25**	**0,32**	0,03	**0,72**	**0,57**	**0,21**	**0,22**	**0,51**	**0,32**
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,10	**0,40**	-0,11	**-0,33**	-0,04	0,01	**-0,21**	-0,08
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,55**	**0,71**	**0,24**	**0,35**	**0,44**	**0,47**	**0,34**
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,49**	**0,22**	**0,54**	**0,56**	**0,25**	**0,48**
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,56**	**0,43**	**0,47**	**0,59**	**0,47**
3-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,71**	**0,70**	**0,79**	**0,83**
4-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,94**	**0,75**	**0,94**
5-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,80**	**0,95**
6-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,85**
ΣWWA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00
	Podpoziom Ofh (n=65)																				
	pH	**PEW**	**SOM**	**C**	**N**	**C/N**	**CEC**	**Cd**	**Pb**	**Hg**	**S**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Mn**	**Fe**	**Zn**	**3-pierśc.**	**4-pierśc.**	**5-pierśc.**	**6-pierśc.**	**ΣWWA**
pH	1,00	0,14	**-0,51**	**-0,51**	-0,12	-0,23	**0,42**	**0,52**	0,20	0,07	-0,20	**0,33**	**0,36**	**0,35**	0,18	0,13	0,11	0,00	-0,10	-0,02	**0,33**	0,04
PEW	-	1,00	**0,38**	**0,38**	**0,45**	-0,23	**0,61**	**0,33**	0,18	**0,55**	**0,36**	0,15	**0,30**	0,09	**0,33**	**0,25**	**0,43**	-0,20	0,06	-0,05	-0,03	-0,10
SOM	-	-	1,00	**0,98**	**0,77**	**-0,27**	0,06	-0,01	0,01	**0,50**	**0,45**	**-0,50**	-0,18	**-0,39**	0,22	**0,29**	**0,41**	**-0,36**	0,14	0,03	-0,16	-0,18
C	-	-	-	1,00	**0,76**	-0,24	0,05	0,00	0,02	**0,50**	**0,46**	**-0,48**	-0,17	**-0,38**	0,19	**0,28**	**0,42**	**-0,34**	0,20	0,06	-0,14	-0,15

	pH	PEW	SOM	C	N	C/N	CEC	Cd	Pb	Hg	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	3-pierśc.	4-pierśc.	5-pierśc.	6-pierśc.	ΣWWA
N	-	-	-	-	1,00	**-0,78**	0,16	**0,36**	**0,36**	**0,68**	**0,42**	-0,16	-0,21	0,00	**0,58**	**0,56**	**0,51**	**-0,49**	0,21	0,17	0,13	-0,15
C/N	-	-	-	-	-	1,00	-0,15	**-0,46**	**-0,46**	**-0,49**	-0,22	-0,18	0,17	**-0,33**	**-0,61**	**-0,58**	**-0,37**	**0,47**	-0,12	-0,18	**-0,31**	0,13
CEC	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,40**	0,07	0,23	**0,39**	0,15	**0,71**	0,17	-0,13	0,13	**0,45**	0,07	-0,13	-0,12	0,17	0,03
Cd	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,68**	**0,54**	**0,25**	**0,41**	**0,28**	**0,56**	**0,59**	**0,59**	**0,70**	-0,20	-0,05	0,06	**0,35**	-0,04
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,50**	0,11	**0,39**	-0,08	**0,60**	**0,43**	**0,72**	**0,41**	-0,16	0,23	0,23	0,27	0,09
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,26**	0,17	-0,06	0,21	**0,61**	**0,61**	**0,54**	**-0,43**	0,20	0,13	0,00	-0,13
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,06	**0,48**	0,06	0,12	-0,02	**0,54**	0,02	0,17	0,10	0,26	0,17
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,22	**0,78**	**0,33**	0,18	0,16	0,02	-0,03	0,13	0,25	0,08
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,16	**-0,29**	-0,20	**0,38**	**0,40**	-0,02	0,00	0,25	**0,30**
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,42**	**0,44**	0,23	-0,08	0,05	0,16	**0,35**	0,08
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,56**	**0,38**	**-0,56**	-0,02	0,12	0,32	-0,27
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,47**	**-0,44**	0,12	0,13	0,07	-0,16
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,14	0,01	0,01	0,17	-0,05
3-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,22	0,17	**0,32**	**0,62**
4-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,69**	**0,45**	**0,74**
5-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,65**	**0,78**
6-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,77**
ΣWWA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00
	Poziom A (n=29)																					
	pH	**PEW**	**SOM**	**C**	**N**	**C/N**	**CEC**	**Cd**	**Pb**	**Hg**	**S**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Mn**	**Fe**	**Zn**	**3-pierśc.**	**4-pierśc.**	**5-pierśc.**	**6-pierśc.**	**ΣWWA**
pH	1,00	-0,28	**-0,65**	**-0,68**	**-0,55**	-0,03	0,04	**0,54**	**-0,53**	**-0,64**	-0,22	-0,07	**0,62**	0,02	0,12	**-0,45**	0,16	**-0,79**	**-0,65**	**-0,74**	**-0,57**	**-0,74**
PEW	-	1,00	**0,65**	**0,64**	**0,71**	**-0,60**	**0,47**	-0,20	**0,40**	**0,63**	**0,46**	-0,13	-0,23	-0,13	0,11	**0,45**	0,13	**0,41**	**0,40**	**0,44**	**0,43**	**0,50**
SOM	-	-	1,00	**0,98**	**0,96**	**-0,37**	**0,43**	-0,24	**0,54**	**0,86**	**0,71**	-0,20	**-0,41**	**-0,37**	0,19	**0,61**	0,11	**0,64**	**0,58**	**0,70**	**0,62**	**0,72**
C	-	-	-	1,00	**0,93**	-0,28	**0,41**	-0,26	**0,53**	**0,84**	**0,69**	-0,25	**-0,41**	**-0,42**	0,15	**0,57**	0,05	**0,64**	**0,57**	**0,69**	**0,60**	**0,70**
N	-	-	-	-	1,00	**-0,56**	**0,47**	-0,19	**0,54**	**0,85**	**0,71**	-0,23	**-0,41**	-0,36	0,26	**0,63**	0,17	**0,59**	**0,58**	**0,68**	**0,60**	**0,71**
C/N	-	-	-	-	-	1,00	-0,19	0,03	-0,20	**-0,44**	-0,28	0,10	0,28	-0,06	-0,31	**-0,39**	-0,13	-0,16	-0,32	-0,29	-0,33	-0,34
CEC	-	-	-	-	-	-	1,00	0,34	0,14	0,12	**0,70**	**-0,45**	**0,46**	**-0,37**	0,15	-0,08	0,35	-0,12	-0,19	-0,15	-0,31	-0,07
Cd	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,07	-0,22	0,04	-0,10	**0,61**	-0,05	**0,56**	-0,19	**0,70**	**-0,50**	**-0,65**	**-0,50**	**-0,45**	**-0,51**
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,66**	0,27	0,22	-0,26	0,12	0,29	**0,59**	**0,43**	**0,68**	**0,47**	**0,51**	**0,47**	**0,60**
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,44**	0,05	**-0,59**	-0,14	0,42	**0,72**	0,23	**0,74**	**0,65**	**0,78**	**0,83**	**0,78**
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,39	0,00	**-0,41**	-0,02	0,24	0,16	0,27	0,14	0,34	0,06	0,36
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,14	**0,80**	0,16	0,17	0,10	0,28	0,17	0,28	0,28	0,12

	pH	PEW	SOM	C	N	C/N	CEC	Cd	Pb	Hg	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	3-pierśc.	4-pierśc.	5-pierśc.	6-pierśc.	ΣWWA
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,01	0,05	**-0,67**	0,30	**-0,62**	**-0,69**	**-0,67**	**-0,82**	**-0,68**
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,03	-0,18	-0,02	0,09	-0,02	0,03	-0,04	-0,05
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,45**	**0,77**	0,00	-0,19	0,04	0,21	-0,05
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,27	**0,61**	**0,63**	**0,64**	**0,72**	**0,64**
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,03	-0,23	-0,03	0,02	-0,05
3-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,87**	**0,92**	**0,75**	**0,94**
4-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,88**	**0,77**	**0,91**
5-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,89**	**0,97**
6-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,84**
ΣWWA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00
	Poziom AE (n=36)																					
	pH	**PEW**	**SOM**	**C**	**N**	**C/N**	**CEC**	**Cd**	**Pb**	**Hg**	**S**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Mn**	**Fe**	**Zn**	**3-pierśc.**	**4-pierśc.**	**5-pierśc.**	**6-pierśc.**	**ΣWWA**
pH	1,00	-0,05	-0,19	-0,17	-0,18	-0,03	0,30	**0,40**	-0,04	-0,19	-0,25	-0,07	**0,37**	0,14	0,04	-0,05	0,18	-0,22	**-0,36**	**-0,43**	-0,34	**-0,41**
PEW	-	1,00	**0,48**	**0,39**	**0,45**	-0,11	**0,63**	**0,64**	**0,71**	**0,52**	**0,57**	0,12	**0,63**	**0,60**	**0,57**	**0,36**	**0,68**	-0,19	0,21	0,08	-0,01	-0,12
SOM	-	-	1,00	**0,93**	**0,94**	0,31	**0,73**	**0,51**	**0,64**	**0,75**	**0,83**	0,29	**0,68**	**0,44**	0,34	**0,57**	**0,66**	-0,02	0,31	0,28	0,03	0,15
C	-	-	-	1,00	**0,97**	**0,40**	**0,71**	**0,52**	**0,59**	**0,73**	**0,80**	0,24	**0,67**	**0,35**	0,35	**0,51**	**0,65**	0,05	0,31	0,34	0,04	0,23
N	-	-	-	-	1,00	0,21	**0,73**	**0,52**	**0,60**	**0,71**	**0,82**	0,24	**0,68**	**0,38**	0,36	**0,54**	**0,67**	0,03	0,26	0,32	0,11	0,19
C/N	-	-	-	-	-	1,00	0,16	0,09	0,12	**0,38**	0,17	0,24	0,13	0,08	0,17	0,06	0,05	0,15	0,25	0,19	-0,04	0,29
CEC	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,81**	**0,68**	**0,65**	**0,71**	0,11	**0,95**	**0,62**	**0,39**	**0,50**	**0,75**	-0,15	0,22	0,15	0,07	0,02
Cd	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,72**	**0,51**	**0,50**	0,12	**0,82**	**0,61**	**0,60**	**0,52**	**0,90**	-0,08	0,07	0,03	-0,16	-0,06
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,63**	**0,77**	0,22	**0,69**	**0,61**	**0,48**	**0,51**	**0,77**	0,04	0,25	0,18	-0,05	0,06
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,66**	**0,42**	**0,61**	**0,62**	**0,59**	**0,46**	**0,56**	-0,14	**0,42**	**0,42**	0,36	0,17
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,22	**0,69**	**0,45**	0,25	**0,58**	**0,60**	0,03	**0,45**	**0,40**	0,02	0,28
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,13	**0,61**	0,26	**0,54**	0,19	0,09	**0,39**	0,21	0,25	0,18
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,58**	0,36	**0,46**	**0,75**	-0,18	0,14	0,06	0,01	-0,06
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,55**	**0,58**	**0,54**	-0,19	**0,36**	0,22	0,30	0,05
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,18	**0,69**	-0,14	0,14	0,15	0,32	-0,05
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,52**	0,13	**0,64**	**0,43**	0,12	**0,43**
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,08	0,05	0,02	-0,21	-0,12
3-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,18	0,04	0,19	**0,50**
4-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,88**	**0,48**	**0,80**
5-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,70**	**0,90**

	pH	PEW	SOM	C	N	C/N	CEC	Cd	Pb	Hg	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	3-pierśc.	4-pierśc.	5-pierśc.	6-pierśc.	ΣWWA
6-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,60**
ΣWWA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00

Wyjaśnienie skrótów: n – liczba próbek z określonego (pod)poziomu glebowego, 3-pierśc. – 3-pierścieniowe WWA, 4- pierśc. – 4-pierścieniowe WWA, 5-pierśc. – 5-pierścieniowe WWA, 6- pierśc. – 6-pierścieniowe WWA

Tabela A20. Współczynniki korelacji rang Spearmana obliczone dla próbek pobranych z podpoziomu Ofh: z lasu liściastego i iglastego (obszar 1) oraz ze stanowisk różniących się położeniem związanym z wysokością nad poziomem morza (obszar 2). Pogrubieniem oznaczono wartości istotne statystycznie ($p < 0,05$).

	Obszar badawczy 1 las liściasty (n=10)																					
	pH	**PEW**	**SOM**	**C**	**N**	**C/N**	**CEC**	**Cd**	**Pb**	**Hg**	**S**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Mn**	**Fe**	**Zn**	**3-pierśc.**	**4- pierśc.**	**5- pierśc.**	**6- pierśc.**	**ΣWWA**
pH	1,00	0,04	-0,48	-0,53	-0,59	0,30	0,20	0,15	-0,07	-0,24	-0,46	0,58	0,30	0,43	0,41	0,23	-0,08	**-0,64**	-0,30	0,13	0,16	-0,19
PEW	-	1,00	0,52	0,47	0,44	0,03	0,55	0,32	**0,64**	0,54	0,44	-0,02	0,56	-0,22	0,44	-0,13	0,39	0,52	0,54	0,36	0,50	**0,64**
SOM	-	-	1,00	**0,99**	**0,84**	0,13	**0,68**	0,02	0,19	0,58	**0,83**	**-0,76**	0,62	**-0,75**	-0,10	-0,54	0,45	0,39	0,19	-0,19	-0,14	0,20
C	-	-	-	1,00	**0,83**	0,16	**0,64**	0,09	0,26	0,61	**0,85**	**-0,79**	0,58	**-0,73**	-0,13	-0,49	0,52	0,38	0,18	-0,24	-0,16	0,18
N	-	-	-	-	1,00	-0,40	0,62	-0,01	0,15	0,60	**0,93**	-0,52	0,55	-0,44	-0,05	-0,30	0,42	0,41	0,53	0,12	0,17	0,43
C/N	-	-	-	-	-	1,00	0,03	0,15	0,20	0,04	-0,21	-0,39	0,08	-0,43	-0,14	-0,30	0,09	-0,15	-0,56	-0,48	-0,43	-0,36
CEC	-	-	-	-	-	-	1,00	0,25	0,13	0,53	**0,71**	-0,22	**0,99**	-0,26	0,38	-0,18	0,54	-0,18	0,14	0,08	0,13	0,16
Cd	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,72**	0,43	0,21	0,22	0,22	0,42	**0,72**	**0,72**	**0,80**	-0,19	0,03	0,12	0,28	0,08
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,66**	0,32	-0,03	0,15	0,07	0,33	0,32	**0,66**	0,36	0,41	0,16	0,50	0,47
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,73**	-0,43	0,52	-0,27	0,19	0,03	**0,63**	0,16	0,33	0,02	0,33	0,36
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,53	**0,66**	-0,42	0,01	-0,21	0,61	0,21	0,43	0,01	0,10	0,33
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,19	**0,85**	0,57	**0,65**	-0,17	-0,31	0,09	0,45	0,39	0,05
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,25	0,35	-0,20	0,50	-0,20	0,16	0,12	0,18	0,20
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,53	**0,89**	0,12	-0,39	0,04	0,36	0,47	-0,03
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,67**	0,42	-0,24	0,09	0,44	0,41	0,18
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,40	-0,36	0,01	0,27	0,41	-0,03
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,04	0,08	-0,13	0,23	0,05
3-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,59	0,20	0,28	0,60
4-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,77**	**0,76**	**0,95**
5-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,77**	**0,83**
6-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,78**
ΣWWA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00

	Obszar badawczy 1 las iglasty (n=10)																					
	pH	**PEW**	**SOM**	**C**	**N**	**C/N**	**CEC**	**Cd**	**Pb**	**Hg**	**S**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Mn**	**Fe**	**Zn**	**3-pierśc.**	**4- pierśc.**	**5- pierśc.**	**6- pierśc.**	**ΣWWA**
pH	1,00	**-0,67**	-0,60	-0,53	**-0,68**	0,04	**-0,70**	0,25	0,48	-0,43	**-0,84**	0,56	**-0,76**	0,53	-0,50	-0,15	**-0,71**	0,09	0,43	0,44	0,50	0,38
PEW	-	1,00	**0,70**	**0,71**	**0,82**	-0,32	**0,77**	-0,30	-0,31	**0,75**	**0,67**	-0,42	**0,85**	-0,32	0,50	0,22	**0,69**	0,39	-0,04	-0,16	-0,35	0,03
SOM	-	-	1,00	**0,98**	**0,91**	0,20	**0,65**	0,15	-0,58	**0,70**	**0,68**	**-0,83**	**0,85**	**-0,75**	0,50	0,10	**0,73**	0,30	-0,02	-0,01	-0,15	0,07
C	-	-	-	1,00	**0,88**	0,28	**0,65**	0,24	-0,45	**0,77**	**0,66**	**-0,75**	**0,87**	**-0,64**	-0,50	0,25	**0,76**	0,30	0,08	0,13	-0,08	0,18
N	-	-	-	-	1,00	-0,03	**0,82**	-0,01	-0,53	**0,71**	**0,74**	**-0,75**	**0,94**	-0,61	0,00	0,10	**0,80**	0,34	-0,20	-0,20	-0,27	-0,10
C/N	-	-	-	-	-	1,00	-0,04	0,59	-0,10	0,03	0,05	-0,31	0,07	-0,24	-1,00	0,21	0,23	-0,44	0,02	0,33	0,25	0,04
CEC	-	-	-	-	-	-	1,00	0,05	-0,26	**0,76**	0,53	-0,59	**0,78**	-0,49	0,50	0,28	**0,90**	0,07	-0,49	-0,47	-0,56	-0,39
Cd	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,39	0,30	-0,24	-0,02	-0,07	-0,03	-0,50	0,59	0,32	0,04	0,22	0,43	0,32	0,28
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,09	-0,49	**0,78**	-0,47	**0,71**	-1,00	**0,64**	-0,14	0,16	0,41	0,41	0,35	0,42
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,43	-0,41	**0,70**	-0,37	-0,50	0,59	**0,83**	0,36	0,08	0,05	-0,20	0,19
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,53	**0,88**	-0,41	-0,50	0,18	0,61	0,01	-0,16	-0,12	-0,24	-0,08
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**-0,64**	**0,95**	-1,00	0,28	-0,55	0,10	0,44	0,39	0,41	0,39
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,47	-0,50	0,25	**0,82**	0,21	-0,14	-0,09	-0,24	-0,03
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-1,00	0,30	-0,45	0,15	0,44	0,45	0,49	0,42
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,50	-0,50	-0,50	-0,50	-0,50	-0,50	-0,50
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,54	0,13	0,32	0,43	0,15	0,41
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,12	-0,24	-0,14	-0,28	-0,13
3-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,64**	0,44	0,52	**0,66**
4-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,93**	**0,82**	**0,99**
5-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,88**	**0,94**
6-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,81**
ΣWWA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00
	Obszar badawczy 2 niższe wysokości n.p.m. (n=7)																					
	pH	**PEW**	**SOM**	**C**	**N**	**C/N**	**CEC**	**Cd**	**Pb**	**Hg**	**S**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Mn**	**Fe**	**Zn**	**3-pierśc.**	**4- pierśc.**	**5- pierśc.**	**6- pierśc.**	**ΣWWA**
pH	1,00	**-0,60**	**-0,82**	**-0,80**	**-0,85**	0,32	-0,34	-0,42	-0,28	-0,45	**-0,60**	**0,64**	-0,53	0,24	-0,60	-0,42	**-0,67**	-0,06	-0,38	-0,20	0,03	-0,34
PEW	-	1,00	**0,74**	**0,75**	**0,64**	-0,10	**0,80**	0,14	0,04	0,53	0,45	-0,49	0,47	-0,29	**0,83**	0,27	**0,73**	-0,30	0,29	0,24	0,04	0,24
SOM	-	-	1,00	**0,99**	**0,91**	-0,36	0,43	0,46	0,36	**0,74**	**0,72**	**-0,64**	**0,60**	-0,14	**0,89**	**0,59**	**0,89**	0,01	0,36	0,19	0,03	0,31
C	-	-	-	1,00	**0,92**	-0,42	0,45	0,48	0,38	**0,79**	**0,71**	**-0,63**	**0,61**	-0,12	**0,89**	**0,60**	**0,92**	0,01	0,37	0,19	0,02	0,32
N	-	-	-	-	1,00	**-0,65**	0,47	0,55	0,38	**0,74**	**0,76**	**-0,55**	**0,69**	-0,12	0,77	**0,59**	**0,89**	0,02	0,48	0,31	0,07	0,40
C/N	-	-	-	-	-	1,00	-0,18	**-0,59**	-0,21	-0,48	-0,53	0,16	-0,52	0,00	-0,49	-0,38	-0,52	-0,12	-0,32	-0,31	-0,08	-0,30
CEC	-	-	-	-	-	-	1,00	0,14	-0,02	0,45	0,49	-0,25	0,50	-0,15	0,60	0,19	0,50	-0,39	0,39	0,45	0,36	0,31

	pH	PEW	SOM	C	N	C/N	CEC	Cd	Pb	Hg	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	3-pierśc.	4- pierśc.	5- pierśc.	6- pierśc.	ΣWWA
Cd	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,70**	**0,68**	**0,68**	-0,21	**0,56**	0,31	0,43	**0,71**	**0,56**	0,19	0,40	0,29	0,23	0,39
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,69**	0,37	0,01	0,27	**0,62**	-0,14	**0,88**	0,46	0,13	0,28	-0,10	-0,12	0,05
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,58**	-0,36	0,46	0,17	0,49	**0,77**	**0,83**	0,14	0,40	0,23	0,17	0,34
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,28	**0,92**	0,22	**0,94**	**0,60**	**0,69**	-0,13	**0,60**	0,52	0,37	0,51
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,08	**0,57**	-0,43	-0,01	-0,45	0,05	0,05	0,05	0,10	-0,04
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,32	**0,89**	0,49	**0,61**	-0,23	**0,65**	**0,57**	0,35	**0,57**
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,26	0,50	-0,07	-0,02	0,37	0,07	-0,01	0,10
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,43	0,77	0,49	0,71	**0,83**	0,26	0,77
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,68**	0,12	0,36	0,00	-0,09	0,09
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,03	0,43	0,26	0,03	0,32
3-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,29	0,26	0,20	0,40
4-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,85**	0,46	**0,84**
5-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,79**	**0,94**
6-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,76**
ΣWWA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00
	Obszar badawczy 2 wyższe wysokości n.p.m. (n=13)																					
	pH	**PEW**	**SOM**	**C**	**N**	**C/N**	**CEC**	**Cd**	**Pb**	**Hg**	**S**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Mn**	**Fe**	**Zn**	**3-pierśc.**	**4- pierśc.**	**5- pierśc.**	**6- pierśc.**	**ΣWWA**
pH	1,00	**0,79**	-0,45	-0,32	0,16	**-0,77**	0,58	-0,67	-0,70	-0,43	0,58	0,31	0,65	0,14	-0,75	-0,72	-0,33	**-0,92**	0,52	-0,40	-0,36	0,07
PEW	-	1,00	0,07	0,18	0,57	-0,75	**0,82**	-0,54	**-0,89**	-0,29	**0,76**	0,07	0,64	-0,29	-0,49	-0,71	-0,36	**-0,82**	0,50	-0,54	-0,50	0,07
SOM	-	-	1,00	**0,96**	0,68	0,29	0,39	0,32	0,14	0,50	0,34	-0,71	0,21	-0,64	0,54	0,14	0,41	0,39	0,04	0,36	0,32	0,36
C	-	-	-	1,00	0,75	0,18	0,43	0,29	0,11	0,61	0,40	-0,68	0,29	-0,75	0,54	0,18	0,50	0,29	0,18	0,32	0,29	0,39
N	-	-	-	-	1,00	-0,43	0,68	-0,07	-0,29	0,21	**0,83**	-0,68	0,64	**-0,79**	0,20	-0,29	0,04	-0,07	0,43	0,11	0,21	0,57
C/N	-	-	-	-	-	1,00	-0,39	**0,79**	0,71	0,57	-0,68	-0,21	-0,46	0,04	0,49	0,75	0,58	0,75	-0,71	0,36	0,25	-0,36
CEC	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,21	-0,61	-0,04	**0,83**	-0,39	**0,86**	-0,39	-0,43	-0,61	-0,07	-0,50	0,25	-0,18	-0,14	0,18
Cd	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,57	0,75	-0,49	-0,46	-0,29	-0,46	0,54	**0,82**	0,45	**0,79**	**-0,79**	0,14	0,18	-0,39
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,57	-0,50	-0,36	-0,32	0,04	0,71	0,75	0,68	**0,82**	-0,29	**0,79**	0,75	0,21
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,20	-0,50	0,00	-0,64	0,77	**0,79**	**0,85**	0,54	-0,21	0,36	0,32	0,00
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,45	**0,88**	-0,36	-0,37	-0,72	-0,16	-0,47	0,61	0,07	0,16	0,63
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,50	0,64	-0,31	-0,14	-0,38	-0,54	0,11	-0,57	-0,68	-0,50
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,29	-0,37	-0,57	0,09	-0,43	0,43	0,18	0,25	0,50
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,60	-0,29	-0,25	-0,25	0,00	0,04	-0,07	-0,14
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,77	0,71	0,71	0,14	0,43	0,37	0,03

	pH	PEW	SOM	C	N	C/N	CEC	Cd	Pb	Hg	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	3-pierśc.	4- pierśc.	5- pierśc.	6- pierśc.	ΣWWA
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,61	0,75	-0,50	0,25	0,21	-0,29
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,40	0,04	0,65	0,52	0,23
3-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	-0,57	0,54	0,57	0,04
4-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,18	0,14	0,71
5-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	**0,96**	0,71
6-pierśc.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00	0,75
ΣWWA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,00

Wyjaśnienie skrótów: *vide* tabela A19.

Tabela A21. Ładunki zmiennych dla składowych głównych (PCA) wyznaczone na podstawie macierzy korelacji.

	Bez podziału na grupy			Podpoziom Ofh			Poziom A			Poziom AE		
	Czynnik 1	**Czynnik 2**	**Czynnik 3**	**Czynnik 1**	**Czynnik 2**	**Czynnik 3**	**Czynnik 1**	**Czynnik 2**	**Czynnik 3**	**Czynnik 1**	**Czynnik 2**	**Czynnik 3**
pH	0,45	0,20	-0,70	0,50	0,73	0,24	0,73	0,50	-0,01	0,39	-0,44	-0,56
SOM	-0,93	0,21	0,06	-0,76	-0,44	0,40	-0,82	0,53	-0,04	-0,34	-0,75	0,48
C	-0,94	0,21	0,05	-0,74	-0,47	0,41	-0,85	0,47	-0,08	-0,19	-0,77	0,55
CEC	-0,84	0,40	-0,20	0,22	0,36	0,70	0,28	0,78	-0,09	-0,28	-0,77	-0,31
S	-0,86	0,37	-0,17	-0,35	0,08	0,84	-0,28	0,75	-0,44	-0,36	-0,67	0,41
Mn	-0,33	0,12	-0,65	0,06	0,20	0,25	0,06	0,35	0,84	-0,46	-0,36	-0,39
Ti	0,45	-0,48	-0,53	0,38	0,72	-0,05	0,30	-0,52	0,09	-0,69	-0,10	-0,67
Fe	-0,27	-0,74	-0,14	-0,61	0,35	-0,42	-0,82	0,27	0,32	-0,61	-0,17	-0,41
3-pierśc.	-0,89	0,21	0,09	-0,03	-0,07	0,19	-0,81	-0,39	-0,10	-0,27	0,41	0,37
4-pierśc.	-0,80	-0,56	0,04	-0,87	0,33	-0,20	-0,94	-0,26	0,01	-0,87	0,28	0,00
5-pierśc.	-0,78	-0,57	0,02	-0,78	0,50	-0,24	-0,93	-0,28	-0,11	-0,87	0,31	0,10
6-pierśc.	-0,84	0,03	-0,24	-0,10	0,75	0,32	-0,83	0,29	0,23	-0,85	0,07	-0,05
ΣWWA	-0,90	-0,38	0,00	-0,77	0,55	-0,06	-0,96	-0,23	-0,02	-0,77	0,45	0,26

Tabela A22. Wyniki analizy regresji dla sumy WWA we wszystkich próbkach oraz w próbkach z (pod)poziomów Ofh, A, AE z uwzględnieniem statystycznie istotnych predyktorów.

	b	Bł. std. z b	t	p
Bez wyodrębnionych (pod)poziomów				
R^2=71%, p<0,05				
Wyraz wolny	978	493	1,98	<0,05
C	158	45,1	3,50	<0,05
Fe	0,07	0,01	6,41	<0,05
SOM	-81,3	22,8	-3,56	<0,05
Mn	-0,07	0,03	-2,63	<0,05
Ti	0,14	0,06	2,49	<0,05
pH	-276	84,3	-3,27	<0,05
CEC	10,7	3,88	2,77	<0,05
Ofh				
R^2=33%, p<0,05				
Wyraz wolny	1035	377	2,75	<0,05
Mn	-0,08	0,02	-3,89	<0,05
Fe	0,04	0,01	2,97	<0,05
A				
R^2=79%, p<0,05				
Wyraz wolny	4005	849	4,72	<0,05
pH	-671	133	-5,06	<0,05
SOM	47,0	13,2	3,56	<0,05
AE				
R^2=51%, p<0,05				
Wyraz wolny	591	133	4,44	<0,05
pH	-97,0	25,7	-3,78	<0,05
PEW	-0,91	0,30	-3,06	<0,05
CEC	20,4	6,36	3,22	<0,05
SOM	-15,6	5,86	-2,66	<0,05

Wyjaśnienie oznaczeń: b – współczynnik kierunkowy; bł. std. z b – błąd standardowy z wartości b, t – wartość parametru t; p – wartość p informująca o istotności wyników.

Streszczenie

Geoindykatory stanowią grupę powszechnie stosowanych geologicznych wskaźników jakości środowiska. Umożliwiają one ocenę zmian w nim zachodzących na podstawie analizy jego elementów abiotycznych, takich jak położenie linii brzegowej, aktywność wulkaniczna czy właściwości gleb. Spośród 27 geoindykatorów środowiska tylko dwa bezpośrednio odnoszą się do gleby, a mianowicie „*erozja gleby i osadów*" i „*jakość gleby*". W praktyce w ocenie stopnia zanieczyszczenia gleby, wynikającej z działalności antropogenicznej najczęściej wykorzystuje się powierzchniowe warstwy gleby (z ang. *topsoil*). W warunkach klimatu umiarkowanego, przy wyraźnej pionowej stratyfikacji gleb, warstwę tę tworzą poziom organiczny (O) oraz poziom próchniczny (A). Z kolei poziom organiczny składa się z podpoziomów glebowych, w tym m.in. z podpoziomu Ol (ściółki leśnej) czy z podpoziomu Ofh (detrytyczno-epihumusowy), który wzbudza szczególne zainteresowanie ze względu na swoją specyficzną budowę i właściwości. Podpoziom ten tworzy matę przypominającą splątane włókna tytoniu o miąższości około 1-10 cm. Mata ta działa jak „naturalna gąbka" względem zanieczyszczeń organicznych (m.in. wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych) oraz nieorganicznych (pierwiastków śladowych jak np. Cd, Hg i Pb). W efekcie podpoziom Ofh charakteryzuje się podwyższonymi zawartościami zanieczyszczeń w porównaniu z poziomami nad- i podległymi, co może czynić go potencjalnym geoindykatorem jakości gleb klimatu umiarkowanego.

Głównym celem pracy była ocena przydatności podpoziomu Ofh, ze względu na jego specyficzną budowę, skład i właściwości, jako geoindykatora względem wybranych pierwiastków śladowych (Cd, Hg, Pb) oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Aby zweryfikować ten cel pobrano 130 próbek (z podpoziomu detrytyczno-epihumusowego – Ofh (65 próbek) oraz niżej położonych poziomów próchnicznego – A (29 próbek) i próchniczno-eluwialnego – AE (36 próbek)) z 5 obszarów leśnych położonych w okolicy miasta Kielce (południowo-środkowa Polska). We wszystkich próbkach oznaczono wybrane pierwiastki śladowe i główne (Cd, Hg, Pb, Zn, Ca, Fe, K, Mn, S, Ti) oraz 16 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Dodatkowo oznaczono pH i przewodność elektrolityczną właściwą (PEW), a także efektywną pojemność wymiany kationowej (CEC), zawartość glebowej materii organicznej (SOM) oraz procentową zawartość C i N. Dla wybranych próbek wykonano oznaczenia tlenowych grup funkcyjnych (zasadowych, karboksylowych, laktonowych, fenolowych i karbonylowych), frakcji amorficznej i krystalicznej oraz wykonano zdjęcia SEM.

Uzyskane wyniki wykazały, że podpoziom Ofh charakteryzował się niższym pH (wartości średnie: Ofh 4,8, A 5,2, AE 5,4) i wyższą zawartością glebowej materii organicznej (Ofh 58,3%, A 20,6%, AE 4,08%) w porównaniu z niżej położonymi poziomami A i AE. W podpoziomie tym otrzymano wyższe średnie zawartości Cd (Ofh 1,41 mg/kg, A 0,694 mg/kg, AE 0,255 mg/kg), Zn (Ofh 144 mg/kg, A 83,5 mg/kg, AE 43,0 mg/kg) i Hg (Ofh 0,231 mg/kg, A 0,221 mg/kg, AE 0,058 mg/kg). Pb dominował w poziomie A (Ofh 64,7 mg/kg, A 123 mg/kg, AE 41,1 mg/kg). Biorąc pod uwagę, że podpoziom Ofh może działać jak „gąbka" w stosunku do wybranych pierwiastków śladowych, wyznaczono wartości tła geochemicznego (GB) oraz wybranych współczynników geochemicznych (LEF, I_{geo}) dla Zn, Cd, Pb i Hg. Otrzymane wartości różniły się między badanymi (pod)poziomami i wskazywały na minimalne wzbogacenie lub brak zanieczyszczenia tymi metalami. Najwyższe zawartości sumy 16 WWA otrzymano w próbkach z podpoziomu Ofh (Ofh 1547 µg/kg, A 1103 µg/kg, AE 109 µg/kg). W podpoziomie tym najwyższy procentowy udział miały 6-pierścieniowe WWA, natomiast w poziomach A i AE odpowiednio: A – 4- i 5-pierścieniowe WWA, AE – 3-pierścieniowe WWA. Obliczone współczynniki diagnostyczne WWA również różniły się w zależności od badanego (pod)poziomu, jednak we wszystkich przypadkach wskazywały na te same główne źródła pochodzenia tych związków, tj. spalanie węgla, ropy naftowej i biomasy.

Do najważniejszych czynników warunkujących właściwości akumulacyjne podpoziomu Ofh należały zawartość materii organicznej, stopień jej rozkładu wyrażony stosunkiem C/N, pH, pojemność sorpcyjna oraz rozwinięta struktura porowata.

Uzyskane wyniki stanowią podstawę do lepszego poznania właściwości akumulacyjnych podpoziomu Ofh i wskazują na możliwość wykorzystania go jako geoindykatora jakości gleb klimatu umiarkowanego w odniesieniu do wybranych pierwiastków śladowych (Cd, Hg, Zn, a w wybranych przypadkach także Pb) oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Abstract

Geoindicators are a group of commonly used geological indicators of environmental quality. They enable the assessment of environmental changes based on the analysis of abiotic elements, such as coastline location, volcanic activity, and soil properties. Of the 27 geoindicators, only two directly relate to soil: *"soil erosion and sediments"* and *"soil quality"*. In practice, topsoil is most often used to assess the degree of soil contamination resulting from anthropogenic activity. In temperate climate zone, where vertical soil stratification occurs, this layer is composed of the organic horizon (O) and the humic horizon (A). The organic horizon, in turn, consists of the subhorizons, including the Ol subhorizon (forest litter) and the Ofh subhorizon (organic fermentative humic), which is of particular interest due to its specific structure and properties. This subhorizon forms a mat resembling tangled tobacco fibers, approximately 1-10 cm thick. This mat acts as a "natural sponge" for organic pollutants (including polycyclic aromatic hydrocarbons) and inorganic pollutants (trace elements such as Cd, Hg and Pb). As a result, the Ofh subhorizon is characterized by higher concentrations of pollutants compared to the overlying and underlying horizons, which make it a potential geoindicator of temperate climate soil quality.

The main aim of this study was to assess the suitability of the Ofh subhorizon, due to its specific structure, composition and properties, as a geoindicator for selected trace elements (Cd, Hg and Pb) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). To verify this objective, 130 samples were collected (from the Ofh subhorizon (65 samples) and the lower humic horizon – A (29 samples) and the mixed humic-eluvial horizon AE (36 samples)) from 5 forest areas located near the city of Kielce (south-central Poland). Selected trace elements and major elements (Cd, Hg, Pb, Zn, Ca, Fe, K, Mn, S, Ti) and 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined in all samples. Additionally, pH and cation exchange capacity (CEC), soil organic matter (SOM) and percentage C and N content. For selected samples, oxygen functional groups (base, carboxyl, lactone, phenolic and carbonyl), amorphous and crystalline fractions were determined and SEM imaging was performed.

The results showed that the Ofh subhorizon was characterized by a lower pH (mean values: Ofh 4.8, A 5.2, AE 5.4) and higher soil organic matter content (Ofh 58.3%, A 20.6%, AE 4.08%) compared to the lower A and AE horizons. In this subhorizon, higher average contents of Cd (Ofh 1.41 mg/kg, A 0.694 mg/kg, AE 0.225 mg/kg), Zn (Ofh 144 mg/kg, A 83,5 mg/kg, AE 43.0 mg/kg) and Hg (Ofh 0.231 mg/kg, A 0.221 mg/kg, AE 0.058 mg/kg) were obtained. Pb dominated in horizon A (Ofh 63.7 mg/kg, A 123 mg/kg, AE 41.1 mg/kg). Considering that

the Ofh subhorizon may act as a “sponge” in relation to selected trace elements, the value of the geochemical background (GB) and selected geochemical coefficients (LEF, I_{geo}) were calculated for Zn, Cd, Pb and Hg. The obtained values varied between the tested (sub)horizons and indicated minimal enrichment or no contamination with these metals. The highest contents of the sum of 16 PAHs were obtained in samples from the Ofh subhorizon (Ofh 1547 μg/kg, A 1103 μg/kg, AE 109 μg/kg). In this subhorizon, 6-rings PAHs had the highest percentage contribution, while in horizons A and AE, A had 4- and 5-rings PAHs and AE had 3-rings PAHs, respectively. The calculated PAH diagnostic ratio also varied depending on the (sub)horizons, but in all cases, they indicated the same main sources of these compounds: coal, crude oil and biomass combustion.

The most important factors determining the accumulation properties of the Ofh subhorizon included organic matter content, its decomposition rate expressed by the C/N ratio, pH, CEC and the developed porous structure.

The obtained results provide a basis for a better understanding of accumulation properties of the possibility of using it as a geoindicator of temperate climate soil quality in relation to selected trace elements (Cd, Hg, Zn and in selected cases also Pb) and polycyclic aromatic hydrocarbons.

Wykaz aktywności naukowych

Artykuły naukowe:

- Sabina Dołęgowska, **Agnieszka Sołtys**, Karina Krzciuk (2023). „The subhorizon Ofh as a prospective geoindicator of temperate soil quality in relation to selected trace elements and PAHs: a review". *Environmental Review*, 31(3), s. 360-375. DOI: 10.1139/er-2022-0079
- Sabina Dołęgowska, **Agnieszka Sołtys**, Karina Krzciuk (2024). „Organic fermentative-humic soil subhorizon (Ofh) as a 'natural sponge' of selected trace elements: Does this feature make it a potential geoindicator of temperate soil quality?" *Land Degradation & Development*, 35(8), s. 2897-2912. DOI: 10.1002/ldr.5104
- Sabina Dołęgowska, **Agnieszka Sołtys**, Karina Krzciuk, Dariusz Wideł, Artur Michalik (2025). „Variability of PAH patterns in upper forest soil (sub)horizons – a case study from south-central Poland". *Land Degradation & Development*, 36, s. 90-108. DOI: 10.1002/ldr.5346
- **Agnieszka Sołtys**, Dariusz Wideł, Sabina Dołęgowska (2025). „Application of ultrasound-assisted liquid-solid extraction for the isolation of PAHs from organic-rich soil samples". *Archives of Environmental Protection*, 51(2), s. 53-61. DOI: 10.24425/aep.2025.154756

Konferencje:

- Ogólnopolska Konferencja Naukowa NATURE Polish Scientific Conference 2022, Lublin (online), 21.05.2022 r.
- V Forum Doktorantów Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, 02-03.06.2022 r.
- VI Forum Doktorantów Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, 01-02.06.2023 r.
- XIII Polska Konferencja Chromatograficzna, Katowice, 25-28.06.2023 r.
- VII Forum Doktorantów Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, 06.06.2024 r.
- 1st International Conference of Soil and Agriculture (ICSA) 2024: Towards Soil Sustainability! Lublin/Nałęczów, 11-13.06.2024 r.
- 66. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, 16-20.09.2024 r.
- XXII European Conference on ANALYTICAL CHEMISTRY, EUROANALYSIS, Barcelona, 31.08-4.09.2025 r.