

Słowa kluczowe: gleba, emisje przemysłowe, fluor aktywność enzymatyczna, ekosystemy leśne

Arkadiusz TELESIŃSKI*, Daniel MUSIK*, Beata SMOLIK*,
Dariusz KLÓDKA*, Martyna ŚNIOSEK*, Justyna SZYMCZAK*,
Ewelina GRABCZYŃSKA*, Helena ZAKRZEWSKA*

PRÓBA OKREŚLENIA ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY AKTYWNOŚCIĄ ENZYMATYCZNĄ A ZAWARTOŚCIĄ FLUORU W GLEBACH LEŚNYCH W STREFIE ODDZIAŁYWANIA EMISJI Z ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH „POLICE” S.A.

Jednym z podstawowych problemów leśnictwa są szkody wywołane przez przemysłowe zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, w tym przez emisję fluoru. Znaczny wzrost stężenia fluoru w środowisku przypisuje się między innymi produkcji nawozów fosforowych. Jednym z głównych producentów nawozów w kraju są zlokalizowane w województwie zachodniopomorskim, Zakłady Chemiczne „Police” S.A. Celem podjętych badań było określenie, jak kształtuje się aktywność wybranych enzymów oksydoredukcyjnych: katalazy i dehydrogenaz oraz hydrolitycznych: fosfatazy kwaśnej i zasadowej w glebach leśnych okolic Zakładów Chemicznych „Police” S.A. w zależności od zawartości w nich fluoru zarówno rozpuszczalnego, jak i potencjalnie dostępnego dla roślin. W ciągu roku z punktów badawczych znajdujących się w różnych odległościach od Zakładów Chemicznych „Police” S.A. (okolice Mścięcina, Trzeszczyna, Tanowa, Węgornika i Tatyni) pobierano próbki gleb leśnych z poziomu akumulacyjno-eluwialnego i oznaczano w nich wymienione parametry biochemiczne oraz zawartość fluoru rozpuszczalnego i potencjalnie dostępnego dla roślin. Zawartość fluoru oraz aktywność enzymów oksydoredukcyjnych i hydrolitycznych w glebach leśnych okolic Zakładów Chemicznych „Police” S.A. są wyraźnie zależne od siebie. Aktywność enzymatyczna gleb może być zatem dobrym wskaźnikiem zanieczyszczenia fluorem oraz zmian zachodzących w glebie pod wpływem tego pierwiastka.

1. WSTĘP

Ekosystemy leśne są układami ekologicznymi, stanowiącymi pewną całość pod względem przyrodniczym, które obejmują zarówno organizmy żywe, jak i ich

* Katedra Biochemii, Akademia Rolnicza, ul. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin,
e-mail: arkadiusz.telesinski@agro.ar.szczecin.pl

abiotyczne otoczenie [3]. Zachwianie ich funkcjonowania może następować w wyniku trwałego wpływu czynników antropogenicznych, w tym emisji przemysłowych o charakterze gazowym i pyłowym.

Fluor należy do tych pierwiastków, których wpływ na środowisko należy uznać za szczególnie groźny, gdyż charakteryzuje się on tak zwanym wąskim zakresem bezpieczeństwa [5]. Pomimo tego, że działa on aktywująco na niektóre enzymy to częściej przyczynia się do zaburzenia funkcji biochemicznych w komórce [9]. Najczęściej hamowane są enzymy z klasy oksydoreduktaz, transferaz i hydrolaz [4].

Jednym z elementów środowiska silnie narażonym na zanieczyszczenia jest gleba. Jest ona tworem ożywionym, który posiada wysoką aktywność biologiczną, której spadek świadczy o zanieczyszczeniu i zatruciu gleby. Jak podają Kłódka i in. [7] fluor w glebie oddziałuje na procesy humifikacji i mineralizacji poprzez wpływ na zawarte w niej enzymy.

Celem niniejszej pracy jest próba określenia czy aktywność enzymatyczna gleb lasów znajdujących się w okolicach emitora fluoru może być wskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska tym pierwiastkiem.

2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Do określenia zależności pomiędzy zmianami zawartości fluoru a aktywnością enzymatyczną posłużyły próbki glebowe pobrane (w październiku 2007 oraz w lutym, kwietniu i czerwcu roku 2008) z poziomu akumulacyjno-eluwialnego lasów znajdujących się w pobliżu Zakładów Chemicznych „Police” S.A. Punkty pomiarowe zlokalizowane były w okolicach: Mścięcina, Trzeszczyna, Tanowa, Węgornika i Tatyni (rys.1).

Pobrane próbki glebowe przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm i oznaczono w nich kolorymetrycznie aktywność fosfatazy kwaśnej i zasadowej metodą Tabatabai i Bremnera [15] w modyfikacji Margesin [10] oraz aktywność dehydrogenaz metodą Thalmanna [16], a także metodą manganometryczną Johnsona i Temple’a [2] aktywność katalazy. Równocześnie oznaczono metodą potencjometryczną, z zastosowaniem jonoselektywnej elektrody fluorkowej, aparatem firmy ORION 920A zawartość fluoru rozpuszczalnego (ekstrahowanego 0,01M CaCl₂) – według Larsena i Widdowsona [8] oraz fluoru potencjalnie dostępnego dla roślin (ekstrahowanego 2M HClO₄) – metodą Ogońskiego i Samujło [14], w modyfikacji Nowak i Kuran [11].

Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach. W celu określenia zależności pomiędzy zmianami zawartości fluoru w glebie oraz aktywnością enzymatyczną obliczono współczynniki korelacji Pearsona oraz wykorzystano analizę skupień aglomeracji otrzymanych wyników w grupy o największym powiązaniu. Do analiz statystycznych wykorzystano program Statistica 8.0.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Aktywność badanych enzymów, a także zawartość fluoru różniły się istotnie w badanych glebach oraz w poszczególnych terminach pomiarów. Na podstawie obliczonych współczynników korelacji stwierdzono, że w większości punktów pomiarowych zawartość zarówno fluoru rozpuszczalnego, jak i potencjalnie dostępnego dla roślin była istotnie dodatnio skorelowana z aktywnością fosfatazy kwaśnej (tab. 1). Istotną dodatnią zależność wykazano również pomiędzy zawartością obu form fluoru a aktywnością fosfatazy zasadowej w glebie z okolic Mścięcina i Tatyni, a także aktywnością katalazy w glebie z okolic Trzeszczyna. Odnotowano również, że w glebie z okolic Węgorzka z aktywnością katalazy była istotnie dodatnio skorelowana jedynie zawartość fluoru ekstrahowanego 2M HClO₄. Natomiast pomiędzy zawartością obu form fluoru a aktywnością dehydrogenaz stwierdzono istotną ujemną zależność w glebie z okolic Tatyni i Tanowa. Biorąc pod uwagę wyniki ze wszystkich pomiarów ze wszystkich punktów pomiarowych wykazano, że aktywność fosfataz była istotnie dodatnio skorelowana z zawartością obu form fluoru, natomiast aktywność dehydrogenaz istotnie ujemnie jedynie z zawartością fluoru rozpuszczalnego.



Rys. 1. Lokalizacja miejsc pobierania próbek gleby do analiz

Z dendogramów analizy skupień wynika ponadto, że we wszystkich punktach pomiarowych zawartość fluoru rozpuszczalnego była najsilniej powiązana z aktywnością enzymów oksydoredukcyjnych: katalazy i dehydrogenaz (rys. 2). Taką

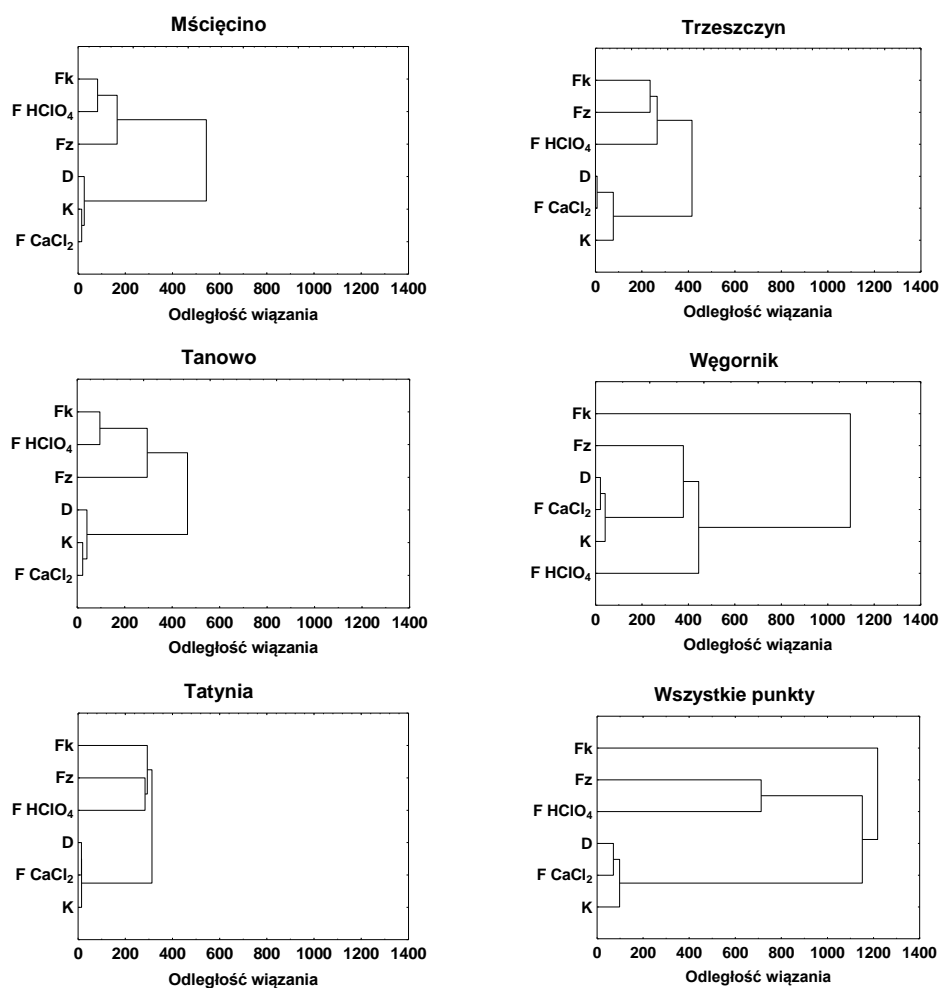
samą zależność stwierdzono na dendogramie analizy skupień z wyników ze wszystkich terminów i punktów pomiarów. Natomiast zawartość fluoru potencjalnie dostępnego dla roślin znajduje się zazwyczaj w bliskim sąsiedztwie aktywności fosfataz (z wyjątkiem gleby z okolic Węgornika).

Tab. 1. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona pomiędzy zawartością fluoru, a aktywnością enzymatyczną w glebie

Zawartość fluoru	Fosfataza kwaśna	Fosfataza zasadowa	Dehydrogenazy	Katalaza
Mścięcino				
F – CaCl ₂	0,990*	0,928*	-0,165	0,146
F – HClO ₄	0,986*	0,978*	-0,037	0,291
Trzeszczyn				
F – CaCl ₂	0,213	0,108	0,614	0,902*
F – HClO ₄	0,142	0,030	0,659	0,934*
Tanowo				
F – CaCl ₂	0,936*	0,163	-0,738*	-0,503
F – HClO ₄	0,948*	0,193	-0,718*	-0,634
Węgornik				
F – CaCl ₂	0,750*	-0,351	-0,374	0,646
F – HClO ₄	0,824*	-0,242	-0,261	0,732*
Tatynia				
F – CaCl ₂	0,954*	0,813*	-0,759*	-0,554
F – HClO ₄	0,932*	0,671*	-0,865*	-0,370
Wszystkie miejscowości				
F – CaCl ₂	0,559*	0,222	-0,495*	0,292
F – HClO ₄	0,513*	0,291	-0,257	0,514*

* - istotne na poziomie $p < 0,05$

Na podstawie przeprowadzonych badań wydaje się zatem, że aktywność enzymatyczna, a zwłaszcza aktywność fosfatazy kwaśnej może być dobrym indykatorem zanieczyszczenia gleb leśnych fluorem. Ponadto zmiany aktywności oksydoreduktaz są bardziej zależne od zawartości w glebie fluoru rozpuszczalnego, a zmiany aktywności fosfataz – od zawartości fluoru potencjalnie dostępnego dla roślin. Nowak i in. [13] stwierdziły natomiast, że inhibicja aktywności fosfataz, β -glukozydazy oraz dehydrogenaz była istotnie dodatnio skorelowana z zawartością w różnych glebach fluoru rozpuszczalnego i potencjalnie dostępnego. Spośród badanych enzymów największy stopień korelacji wykazywała aktywność β -glukozydazy. Zaobserwowane zmiany aktywności enzymatycznej mogą być spowodowane między innymi tym, że fluor w środowisku glebowym powoduje wzrost zakwaszenia gleb oraz obniżenie zawartości wapnia i wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami [1]. Ponadto na terenach objętych emisją fluoru zawartość tego pierwiastka w glebie jest istotnie dodatnio skorelowana z jego zawartością w roślinach [6,12], co może być przyczyną destabilizacji całych ekosystemów, również leśnych.



Rys. 2. Dendrogramy analizy skupień zależności pomiędzy zawartością fluoru rozpuszczalnego (F CaCl₂), potencjalnie dostępnego dla roślin (F HClO₄) oraz aktywnością fosfatazy kwaśnej (Fk), zasadowej (Fz), katalazy (K) i dehydrogenaz (D) w glebie

4. PODSUMOWANIE

Zawartość fluoru oraz aktywność enzymów oksydoredukcyjnych i hydrolitycznych w glebach leśnych okolic Zakładów Chemicznych „Police” S.A. są wyraźnie zależne od siebie. Aktywność enzymatyczna gleb może być zatem dobrym wskaźnikiem zanieczyszczenia fluorem oraz zmian zachodzących w glebie pod wpływem tego pierwiastka.

LITERATURA

- [1] Borowiec S. 1990. *Zmiany w chemizmie opadów, gleb i cieków na obszarach leśnych pozostających pod wpływem emisji przemysłowych na Pomorzu Zachodnim*. Zesz. Nauk. AR Szczecin, Roln. 141: 19-29
- [2] Burns R.G. 1978. *Soil enzymes*. Wyd. Academic Press. Londyn.
- [3] Cichocka I. 1996. *Fluor w środowisku leśnym*. Wyd. BAJT. Poznań.
- [4] Dąbrowska E. 2001. *Badania ultrastrukturalne wpływu fluoru na wątrobę szczura*. Bromat. Chem. Toksykol 34(4): 305-310.
- [5] Evdokimova G.A. 2001. *Fluorine in the soil of the White Sea Basin and bioindication of pollution*. Chemosphere 42: 35-43.
- [6] Fransaring J., Hrenn H., Schumm C., Klumpp A., Fangmeier A. 2006. *Environmental monitoring of fluoride emissions using precipitation, dust, plant and soil samples*. Environ. Poll. 144: 158-165.
- [7] Klódka D., Nowak J., Szymczak J., Smolik B. 2007. *Wykorzystanie kaolinitu w redukcji toksycznego działania związków fluoru w stosunku do niektórych enzymów*. Mat. Konf. I Krajowej Konferencji i Warsztatów Naukowych „Ekotoksykologia w ochronie środowiska glebowego i wodnego”. Puławy, 14-16 października 2007: 115-116.
- [8] Larsen S., Widdowson A.E. 1971. *Soil fluorine*. J. Soil Sci. 22: 210-221.
- [9] Machoy Z., Cholewiński A., Zakrzewska H. 1994. *Biologiczne zagrożenia zwierząt i roślin związkami fluoru na terenie Pomorza Zachodniego*. Mat. Konf.: Wkład nauk rolniczych na rozwój gospodarczy Pomorza Zachodniego, Szczecin: 79-83.
- [10] Margesin R. 1996. *Acid and alkaline phosphomonoesterase with the substrate p-nitrophenyl phosphate*. W: *Methods in soil biology*, pod red. F. Schinner, R. Öhlinger, E. Kandeler, R. Margesin. Wyd. Springer, Berlin: 213-217.
- [11] Nowak J., Kuran B. 2000. *Dynamika przemian fluoru w glebie z form rozpuszczalnych do nierozpuszczalnych w wodzie*. Roczn. Glebozn. 51(1/2): 125-133.
- [12] Nowak J., Zakrzewska H., Marciniak Z., Smolik B. *Obieg fluoru w łańcuchu troficznym*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 492: 249-256.
- [13] Nowak J., Smolik B., Zakrzewska H. 2005. *Relations between fluorine content in soil and inhibition of soil enzymes activity*. El. J. Pol. Agric. Univ. Ser. Environ. Develop. Vol. 8. Iss. 2 (www.ejpau.media.pl/volume8/issue2/art.-15.html)
- [14] Ogoński T., Samujło D. 1996. *Metody stosowane w analityce fluoru*. W: *Metabolizm fluoru '96*. Analitika związków fluoru. Szczecin: 11-14.
- [15] Tabatabai M.A., Bremner J.M. 1969. *Use of p-nitrophenyl phosphatase for assay of soil phosphatase activity*. Soil Biol. Biochem. 1: 307-310.
- [16] Thalmann A. 1968. *Zur Methodik der Bestimmung der Dehydrogenase aktivität im Boden mittels Triphenyltetrazolium chlorid (TTC)*. Landwirtsch. Forsch. 21: 249-251.

ATTEMPT OF RELATIONSHIP DETERMINATION BETWEEN ENZYMATIC ACTIVITY AND FLUORINE CONTENT IN FOREST SOIL ON THE AREA AFFECTED BY EMISSIONS FROM „POLICE” CHEMICAL PLANTS

The aim of study was determination of relationship between chosen enzymes activity (oxidoreductases: catalase, dehydrogenase and hydrolases: acid and alkaline phosphatase) and fluorine content in soils of forest closed to "Police" Chemical Plain (Mścięcino, Trzeszczyn, Tanowo, Węgornik and Tatyń). In samples soils were assayed biochemical parameters and content of fluorine solvable and potentially accessible for plants. The relationship between fluorine content and the activity of enzymes in soils of forest closed to "Police" Chemical Plain. was significant. The enzymic activity of soils can be therefore the good marker of fluorine pollution as well as changes in soil under influence this element.