

Grażyna OLSZOWSKA  
Zakład Gospodarki Leśnej Rejonów Przemysłowych IBL  
Katowice Huberta 35

## AKTYWNOŚĆ ENZYMATYCZNA GLEB LEŚNYCH W REJONIE ODDZIAŁYWANIA IMISJI HUTY CYNKU I OŁOWIU "MIASTECZKO ŚLĄSKIE"

ENZYMATIC ACTIVITY OF FOREST SOILS IN THE REGION OF INFLUENCE  
OF DEPOSITION FROM ZINC AND LEAD SMELTER "MIASTECZKO ŚLĄSKIE"

**Abstract.** *The effect of heavy metals on the activity of selected soil enzymes in pine stands, located at various distances from the emission sources (a zinc and lead smelter) was investigated. The obtained results showed that the excessive accumulation of heavy metals in upper soil levels caused inhibition of the activity of the investigated enzymes. In the gradient of industrial pollution a decrease in the activities of urease, asparaginase, acide phosphatase and dehydrogenases was observed. In contrast, significant changes of beta-fructofuranosidase and beta-glucosidase activity were not found.*

*Activity of urease, asparaginase and dehydrogenases seem to be a good index of forest soil degradation caused by industrial pollution.*

**Key words:** *Heavy metals, forest soils, enzymatic activity.*

# 1. WSTĘP

Obieg materii i energii w przyrodzie jest jednym z najważniejszych procesów ekologicznych, umożliwiającym stały dopływ substratów odżywczych niezbędnych dla rozwoju roślin. Warunkiem tego procesu jest rozkład dostającej się do gleby obumarłej materii organicznej, który odbywa się głównie na skutek działalności drobnoustrojów poprzez wytwarzane przez nie enzymy, będące biokatalizatorami reakcji mineralizacji i syntezy związków organicznych (BURNS1978).

Ogromny wpływ na drobnoustroje wywierają warunki w jakich one żyją, a w szczególności: zasobność w składniki pokarmowe, odczyn, przewodność i wilgotność gleby, temperatura, struktura gleby i światło. Wszelkie zmiany warunków środowiska, jakim podlegają gleby w rejonie oddziaływania zakładów przemysłowych, prowadzą do zmian w składzie ilościowo-jakościowym drobnoustrojów glebowych (LATEY 1977). Analizy jakościowe i ilościowe mikroorganizmów nie dają pełnego obrazu wpływu metali ciężkich na aktywność biologiczną gleby, celowe zatem jest połączenie ich z badaniami procesów biochemicznych, których miarą może być aktywność enzymatyczna. Jest ona związana głównie z działalnością drobnoustrojów, stąd jej pomiary pozwalają na określenie zmian aktywności biologicznej spowodowanej przez niekorzystne czynniki zewnętrzne, w tym emisje przemysłowe.

Problem oddziaływania metali ciężkich na glebę i żyjące w niej drobnoustroje jest bardzo złożony i dotychczas słabo poznany. Większość opublikowanych do tej pory prac, poświęcona jest doświadczeniom modelowym, natomiast na przebieg procesów mikrobiologicznych w glebach pozostających pod wpływem zapylenia przemysłowego nie zwracano większej uwagi. Prowadzone przez wiele lat badania są próbą określenia wpływu metali ciężkich na aktywność enzymatyczną gleb pozostających pod wpływem emisji huty cynku i ołowiu "Miasteczko Śląskie".

## 2. CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem pracy jest określenie wpływu metali ciężkich na aktywność enzymatyczną gleb leśnych oraz próba znalezienia enzymu – wskaźnika zanieczyszczenia gleb.

Dotychczasowe badania skutków oddziaływania metali ciężkich na aktywność enzymatyczną gleb przeprowadzano przede wszystkim w laboratoriach. Takich wyników nie można bezpośrednio odnieść do warunków naturalnych, gdzie oddziaływanie toksykantów jest w znacznym stopniu modyfikowane wpływem innych czynników środowiskowych, dlatego badania przeprowadzono w warunkach naturalnych.

Były one prowadzone na stałych powierzchniach w Miasteczku Śląskim w latach 1988-1989 oraz 1991-1992 i obejmowały:

- pomiary przemysłowego zanieczyszczenia powietrza w rejonie oddziaływania huty cynku i ołowiu „Miasteczko Śląskie”,
- oznaczenia koncentracji metali ciężkich (Zn, Pb i Cd) w glebach,
- oznaczenia węgla organicznego i pH gleb,
- pomiary aktywności enzymów glebowych: betafruktofuranazy (inwertazy), beta-glukozydazy, ureazy, asparaginazy, fosfatazy kwaśnej i dehydrogenaz.

Do badań wybrano te enzymy, które odgrywają ważną rolę w rozkładzie i mineralizacji substancji organicznej, a których przebieg rzutuje na funkcjonowanie całego ekosystemu.

### 3. CHARAKTERYSTYKA TERENU BADAŃ

Powierzchnie badawcze w Miasteczku Śląskim położone są w nadleśnictwach Świerklaniec i Koszęcin, należących do środkowo-europejskiej strefy klimatycznej, makroregionu Wyżyny Dolnośląskiej. Średnie temperatury powietrza wynosiły tu w styczniu  $-2,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , w lipcu  $17,3\text{ }^{\circ}\text{C}$  i roczna  $7,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a średnia roczna suma opadów wyniosła  $698,3\text{ mm}$  (średnie za okres 1977-1992 ze Stacji Meteorologicznej w Świerklańcu). W okresie badawczym 1988-1992 średnia roczna temperatura była wyższa od wieloletniej i wynosiła  $8,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a suma opadów była niższa od wieloletniej i wynosiła  $663,9\text{ mm}$ . Wyjątkiem był rok 1991, w którym średni opad wyniósł  $790,5\text{ mm}$  i był wyższy od średniej wieloletniej sumy opadów. Przeważają tu wiatry zachodnie (21,2%) i północno-zachodnie (19,2%).

Badane powierzchnie znajdują się w różnych odległościach od głównego emitora zanieczyszczeń – huty cynku i ołowiu „Miasteczko Śląskie”, która pełną moc produkcyjną osiągnęła w 1967 roku.

Na podstawie zarządzenia MLiPD z 1970 r., Dz.U.16-20, poz. 111, zostały określone następujące strefy zagrożenia lasów przez przemysłowe zanieczyszczenia powietrza:

- strefa I (słabych uszkodzeń drzewostanu),
- strefa II (średnich uszkodzeń drzewostanu),
- strefa III (silnych uszkodzeń drzewostanu),
- strefa IV (katastrofalnego skażenia).

Powierzchnie badawcze założono w drzewostanach sosnowych (*Pinus sylvestris* L.) III klasy wieku usytuowanych w każdej ze stref zagrożenia (tab. 1). Zbiorowiska leśne stanowią tam bory świeże (*Vaccinio myrtilli* - *Pinetum*), które w bliskim sąsiedztwie emitora (ok. 500m) przybierają charakter murawy *Deschampsia flexuosa*. Powierzchnie w strefach I-III, charakteryzują się zbliżonymi warunkami glebowo-siedliskowymi. Gleby należą do bielcowych

Tabela 1  
Table 1

**Wykaz powierzchni badawczych w rejonie oddziaływania huty cynku "Miasteczko Śląskie"**

Table of research plots in the region of the activity of the zinc smelter "Miasteczko Śląskie"

Nadleśnictwo Forest District	Leśnictwo Forest Division	Oddział Compartment	Położenie względem emitora Position from pollutant		Strefa zagrożenia Threat zone	Kategoria wieku drzewostanu Category of stand age
			odległość distance (km)	kierunek direction		
Koszęcin	Dyrdy	39 c	11,0	NE	I	dragowina thicket
	Zielona	238 n	8,0	NE	II	
Świerklaniec	Zwierzyniec	200 j	5,5	E	III	dragowina thicket
	Żyglinek	134	0,5	E	IV	brak drzewostanu without stand

właściwych, słabo lub średnio zbielicowanych w zależności od wykształcenia poziomu eluwialnego i iluwialnego. Wytworzone zostały z luźnych i słabo gliniastych piasków pochodzenia wodno-lodowcowego. W wierzchnim poziomie tych gleb występuje warstwa fermentacyjno-humifikacyjna różnej miąższości, silnie kwaśna, z próchnicą typu mor. Na powierzchni położonej najbliżej emitora (IV strefa) występują gleby rdzawe bielcowane z cienką warstwą słabo rozłożonej ściółki.

## 4. METODYKA BADAŃ

### 4.1. Pomiary zanieczyszczenia powietrza

Na badanych powierzchniach założono stałe punkty pomiarów stężenia  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$ , opadu pyłu i zawartości w nim metali ciężkich. Wskaźniki stężenia  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$  oznaczono metodą kontaktową, a jako substancji chłonnej użyto  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Comiesięczny opad pyłu oznaczono metodą sedymentacyjną, a zawartość metali ciężkich: Zn, Pb i Cd metodą absorpcji atomowej na spektrofotometrze AAS 2380 Perkin-Elmer.

### 4.2. Analiza chemiczna gleb

Próbki gleb do analiz chemicznych i biochemicznych pobierano z 15-20 miejsc, dwa razy w ciągu roku, w okresach najwyższej aktywności enzymatycznej gleb:

wiosną (maj – czerwiec) i jesienią (wrzesień – październik). W latach 1988-89 pobrano próbki glebowe z poziomów próchnicznych A w strefach I, II, III i IV przemysłowego zagrożenia lasu, a w latach 1991-92 z poziomów organicznych Oh w strefach I, II i III przemysłowego zagrożenia lasu. Próby dokładnie mieszano i suszono w temperaturze pokojowej, a następnie przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm.

W tak przygotowanych próbach glebowych oznaczono w trzykrotnych powtórzeniach ogólną zawartość metali ciężkich: Zn, Pb i Cd metodą absorpcji atomowej na spektrofotometrze AAS 2380 (Perkin-Elmer), po uprzednim zmineralizowaniu materiału w stężonych kwasach: azotowym i nadchlorowym  $\text{HNO}_3$ :  $\text{HClO}_4$  (4:1).

Oznaczono również procentową zawartość węgla organicznego za pomocą analizatora węgla SC-132 firmy LECO oraz pH w  $\text{H}_2\text{O}$  i w 1n KCl potencjometrycznie (Instrukcja laboratoryjna 1973).

### 4.3. Badania aktywności wybranych enzymów

Prowadzono badania aktywności następujących enzymów glebowych:

- betafruktofuranazy (inwertazy), metodą jodometryczną, (Hoffmann i Hofmann), wyrażając aktywność w ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  na 1 g gleby (RUSSEL 1972),
- beta-glukozydazy, metodą jodometryczną, (Hoffmann i Hofmann) wyrażając aktywność w ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  na 1 g gleby (RUSSEL 1972),
- ureazy, metodą kolorymetryczną, wyrażając aktywność w mg  $\text{NH}_3$  na 10 g gleby (GAŁSTJAN 1978),
- asparaginazy, metodą kolorymetryczną, wyrażając aktywność w mg  $\text{NH}_3$  na 10g gleby (GAŁSTJAN 1978),
- fosfatazy kwaśnej, metodą kolorymetryczną, wyrażając aktywność w mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  na 100 g gleby (GAŁSTJAN 1978),
- dehydrogenaz, metodą kolorymetryczną, wyrażając aktywność w mg TF na 10g gleby (GAŁSTJAN 1978, RUSSEL 1972).

### 4.4. Statystyczna analiza wyników badań

Do statystycznej oceny wpływu zanieczyszczeń przemysłowych emitowanych przez hutę cynku “Miasteczko Śląskie” w poszczególnych strefach przemysłowego zagrożenia zastosowano analizę wariancji wieloczynnikowej i test Duncana.

Dla scharakteryzowania związku pomiędzy badanymi cechami chemicznymi i biochemicznymi badanych gleb, zastosowano analizę korelacyjną i analizę czyn-

nikową składowych głównych (MORRISON 1990). Przy testowaniu statystycznym badanych parametrów przyjęto poziom istotności  $p = 0,05$ .

## 5. WYNIKI BADAŃ

### 5.1. Wielkość i skład emitowanych zanieczyszczeń

Przeprowadzone pomiary zanieczyszczenia powietrza na badanych powierzchniach wykazały, że dominującym gazem emitowanym przez hutę cynku i ołowiu „Miasteczko Śląskie” jest  $\text{SO}_2$ , którego stężenie, wyrażone wskaźnikiem, było na zbliżonym poziomie w strefach I, II i III i wyniosło odpowiednio 18,24; 18,92 i 17,78  $\text{mg/m}^2/\text{miesiąc}$ . Najbliżej emitora (w strefie IV) wskaźnik  $\text{SO}_2$  wyraźnie wzrastał i wyniósł średnio 40,12  $\text{mg/m}^2/\text{miesiąc}$ . Jak wskazują badania huta emituje również  $\text{NO}_x$ , którego stężenie wyrażone wskaźnikiem  $\text{NO}_2$  jest wielokrotnie niższe niż  $\text{SO}_2$ . W strefach I – III stężenie  $\text{NO}_2$  pozostawało na zbliżonym poziomie średnio 0,47  $\text{mg/m}^2/\text{miesiąc}$  i wzrastało w strefie IV do 1,39  $\text{mg/m}^2/\text{miesiąc}$  (tab. 2).

Obok zanieczyszczeń gazowych huta emituje również pyły, które w przeważającej części opadają w pobliżu emitora, a najwyższe ich wartości notowano w strefach II i III (8 i 5 km od huty). W składzie chemicznym opadających pyłów pośród badanych metali dominują Zn, Pb i w mniejszym stopniu Cd, a ich wielkość zmniejsza się wraz ze wzrostem odległości od źródła emisji (tab. 2). Największe ilości metali ciężkich opadały wraz z pyłami w strefie IV (ok. 500 m od huty). W latach 1988-1992 obserwowano stały spadek emitowanych zanieczyszczeń gazowych i pyłowych we wszystkich strefach przemysłowego zagrożenia lasu

### 5.2. Akumulacja metali ciężkich w glebach

Kilkuletnie badania wykazały, że koncentracja metali ciężkich w poziomach organicznym i próchnicznym gleb z badanych powierzchni pozostawała w wyraźnym związku z obserwowanym rozkładem przestrzennym emisji tych metali w pyle, tj. ich ilość wzrastała wraz ze zmniejszaniem się odległości od emitora (ryc. 1).

W poziomie organicznym badanych gleb notowano istotne różnice w zawartości cynku, ołowiu i kadmu pomiędzy każdą ze stref przemysłowego zagrożenia (tab. 3).

Tabela 2

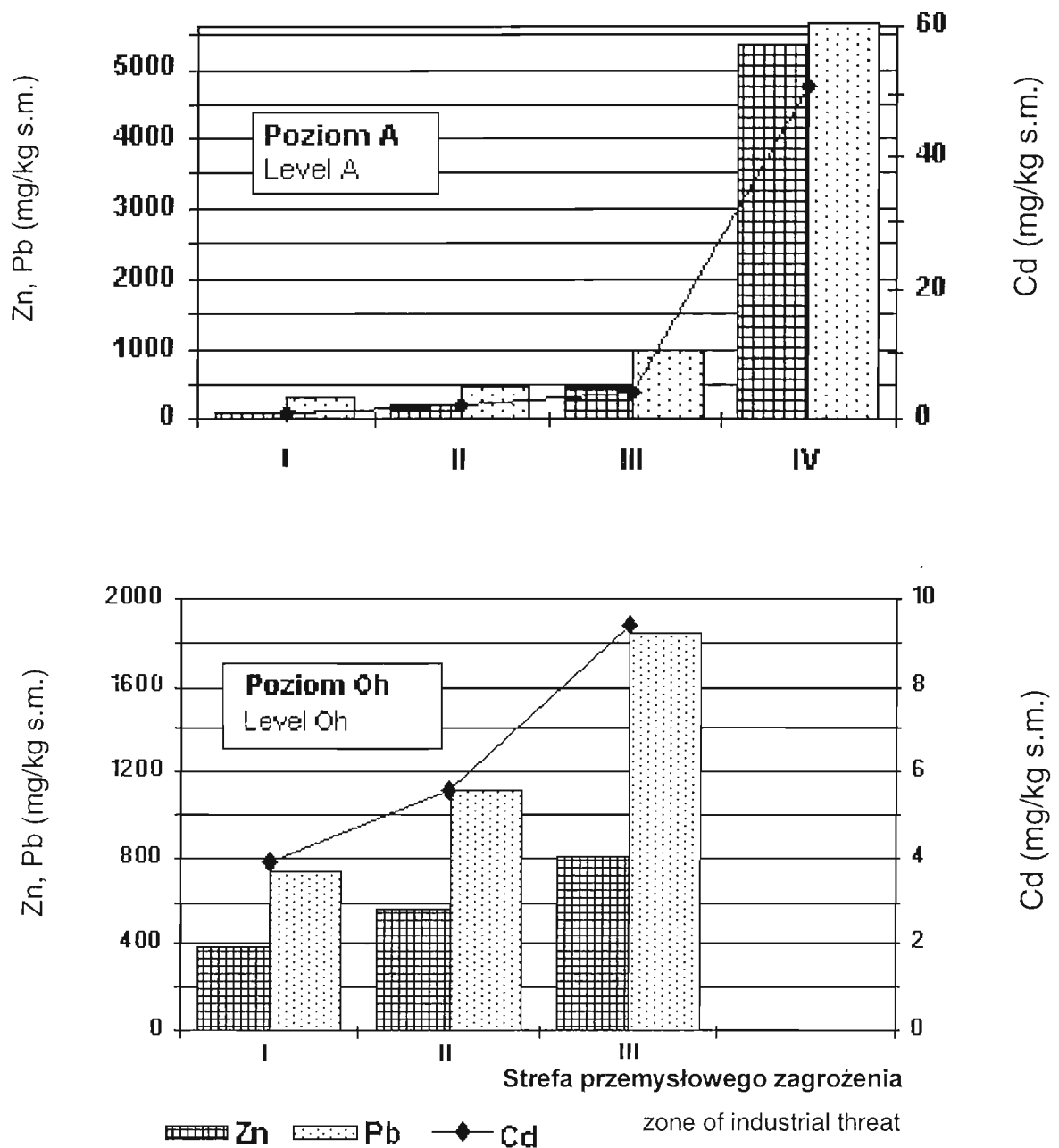
Table 2

## Poziom zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego w rejonie oddziaływania huty cynku "Miasteczko Śląskie"

Level of air pollution in the region of activity of the zinc smelter "Miasteczko Śląskie"

Strefa zagrożenia Threat zone	Rok Year	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	Opad pyłu Dust fall	Zn	Pb	Cd
		mg/m <sup>2</sup> /miesiąc mg/m <sup>2</sup> /month		kg/ha/rok kg/ha/year			
I	1988	23,33	0,75	499,0	3,65	1,61	0,100
	1989	17,73	0,36	532,0	3,97	2,05	0,049
	1990	20,39	0,29	355,0	2,90	1,19	0,043
	1991	16,65	0,31	490,0	1,04	0,30	0,017
	1992	13,12	0,16	324,0	0,97	0,29	0,012
	1988-92	18,24	0,37	440,0	2,51	1,09	0,044
II	1988	27,05	0,56	614,0	14,75	5,22	0,210
	1989	19,99	0,41	644,0	14,89	4,14	0,154
	1990	19,99	1,74	414,0	2,89	1,55	0,030
	1991	15,53	0,21	424,0	1,55	0,61	0,029
	1992	12,17	0,19	420,0	2,76	0,80	0,024
	1988-92	18,95	0,62	503,2	7,37	2,46	0,089
III	1988	28,05	0,85	488,0	19,30	7,78	0,275
	1989	18,82	0,52	529,0	17,00	7,60	0,133
	1990	15,29	0,32	514,0	3,80	1,93	0,058
	1991	14,56	0,24	473,0	1,46	0,64	0,026
	1992	12,19	0,17	321,0	3,90	0,96	0,036
	1988-92	17,78	0,42	465,0	9,09	3,78	0,106
IV	1988	63,07	1,64	650,0	93,01	60,95	1,297
	1989	43,54	2,12	593,0	83,05	60,00	1,260
	1990	26,79	1,74	262,0	11,70	10,40	0,180
	1991	34,13	0,82	237,0	8,50	5,10	0,080
	1992	38,53	0,61	219,0	12,70	6,80	0,096
	1988-92	41,21	1,39	392,2	41,79	28,65	0,583

Średnia zawartość Zn w glebach była ok. 2-krotnie, Pb 2,5-krotnie i Cd 2,5-krotnie wyższa w strefie III niż w strefie I. W poziomie próchnicznym gleb koncentracja metali ciężkich była kilkukrotnie niższa niż w poziomie organicznym, a istotne różnice w zawartości cynku, ołowiu i kadmu stwierdzono pomiędzy I a III i IV, oraz II a III i IV, a także pomiędzy III i IV strefą przemysłowego zagrożenia lasu. Nie stwierdzono natomiast statystycznie istotnej różnicy pomiędzy zawartością badanych pierwiastków w poziomie próchnicznym gleb strefy I i II położonych najdalej od emitora (tab. 3). W strefie IV zawartość Pb była średnio ok. 18-krotnie, Zn 56-krotnie i Cd 50-krotnie wyższa od zawartości tych pierwiastków w poziomach próchnicznych gleb



Ryc. 1. Zawartość metali ciężkich w glebach z okolic huty cynku i ołowiu "Miasteczko Śląskie"  
 Fig. 1. Content of heavy metals in the soils from the zinc and lead smelter surroundings "Miasteczko Śląskie"

strefy I (tab. 3). Na wszystkich badanych powierzchniach zawartość cynku w poziomach organicznym i próchnicznym gleb była mniejsza niż ołowiu, pomimo że pierwiastek ten dominował w opadzie pyłu.

Analizy chemiczne poziomów organicznych i próchnicznych gleb wykazały, że koncentracja metali ciężkich na wszystkich badanych powierzchniach przekraczała ich naturalną zawartość, która wynosi dla Zn 65-85, Pb 10-16, Cd 0,1-1,0 mg/kg (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1979, MANKOVSKA 1986, GRESZTA, PANEK 1989). Wśród badanych pierwiastków koncentracja



Tabela 3  
Table 3

Niektóre właściwości chemiczne gleb w rejonie oddziaływania huty cynku "Miasteczko Śląskie"  
Some chemical properties of soils in the region of the activity of the smelter "Miasteczko Śląskie"

Strefa zagrożenia Threat zone	Zn (mg/kg s.m.)		Pb (mg/kg s.m.)		Cd (mg/kg s.m.)		C <sub>org.</sub> %		pH H <sub>2</sub> O		pH KCl	
	x	s	x	s	x	s	x	s	x	s	x	s
Poziom próchniczny (1988-89) Humus layer (1988-89)												
I	94,20	35,20	315,00	134,30	1,00	0,00	5,81	1,86	4,05	0,75	3,50	0,00
II	188,00	53,60	445,00	133,30	1,90	1,28	5,92	3,08	4,15	0,20	3,43	0,04
II	437,00	83,70	1002,00	420,90	3,90	1,15	6,53	2,25	4,35	0,21	3,50	0,02
IV	5332,50	468,70	5650,00	879,60	51,25	7,46	4,00	1,09	6,62	0,09	6,20	0,08
	<i>F<sub>obl.</sub></i> =1843,82 *** <i>n</i> =16		<i>F<sub>obl.</sub></i> =2547,97 *** <i>n</i> =16		<i>F<sub>obl.</sub></i> =168,13 *** <i>n</i> =16		<i>F<sub>obl.</sub></i> =1,19 <i>n</i> =16		<i>F<sub>obl.</sub></i> =8,19 ** <i>n</i> =13		<i>F<sub>obl.</sub></i> =8,68 ** <i>n</i> =10	
Poziom organiczny (1991-92) Organic layer (1991-92)												
I	390,00	24,49	732,50	102,50	3,88	0,25	27,05	4,25	3,55	0,09	2,90	0,09
II	561,25	74,65	1121,30	24,90	5,62	0,63	23,15	2,32	3,70	0,09	2,98	0,05
III	812,75	59,90	1841,20	358,40	9,38	1,84	22,10	6,68	3,90	0,16	3,19	0,09
	<i>F<sub>obl.</sub></i> =15,92 *** <i>n</i> =12		<i>F<sub>obl.</sub></i> =24,72 *** <i>n</i> =12		<i>F<sub>obl.</sub></i> =31,49 *** <i>n</i> =12		<i>F<sub>obl.</sub></i> =1,94 <i>n</i> =12		<i>F<sub>obl.</sub></i> =8,20 ** <i>n</i> =12		<i>F<sub>obl.</sub></i> =9,97 ** <i>n</i> =12	

\*\* *p*=0,01

\*\*\* *p*=0,001

x – średnia average

s – odchylenie standardowe standard deviation

ołowiu najbardziej przewyższała naturalny poziom, ok. 28-krotnie (I i II strefa) oraz 63 i 353-krotnie (strefa III i IV) w poziomie próchnicznym oraz 46, 70 i 115-krotnie odpowiednio w I, II i III strefie w poziomie organicznym. Największe przekroczenia naturalnych poziomów koncentracji cynku wystąpiły również w strefach najsilniejszego zagrożenia lasu: 63-krotne w strefie IV – poziom A i ok. 10-krotne w strefie III – poziom Oh. Dla kadmu wartości te wyniosły: 51-krotnie (strefa IV) i około 10-krotnie (III strefa). Pomimo znacznego spadku emisji metali ciężkich w latach 1990-92, ich zawartość w badanych glebach utrzymywała się na mniej więcej stałym poziomie w ciągu całego okresu badawczego.

### 5.3. Odczyn gleb

Badania wykazały, że odczyn poziomu organicznego i próchnicznego gleb we wszystkich strefach przemysłowego zagrożenia lasu był kwaśny. Jednocześnie zauważa się tendencję wzrostu pH gleb w gradiencie skażeń przemysłowych; pH w H<sub>2</sub>O wzrastało z 3,5 do 3,9 w strefach I-III, a pH w KCl odpowiednio z 2,9 do 3,2 w poziomie organicznym, natomiast w poziomie próchnicznym pH w H<sub>2</sub>O wzrastało z 4,0 do 6,6 w strefach I-IV, a pH w KCl odpowiednio z 3,0 do 6,2. Przeprowadzona analiza wariancji wykazała istotne różnice w wartościach pH gleb jedynie pomiędzy strefami najsilniejszego i słabego zagrożenia lasu (tab. 3).

### 5.4. Zawartość węgla organicznego

Duży wpływ na aktywność biologiczną mikroorganizmów glebowych oraz ilość wydzielanych przez nie enzymów ma zawartość substancji organicznych w glebie (TIWARI i in. 1988, KUCHARSKI, MILEWSKA-LARSKA 1992). Stąd też, obok badań zawartości metali ciężkich w glebach, oznaczano także ilość węgla organicznego, który stanowi dużą (około 50%) i na ogół stałą część substancji organicznej.

Jak wykazują badania, procentowy udział węgla organicznego w poziomie organicznym gleb z powierzchni zlokalizowanych w zasięgu oddziaływania emisji huty cynku i ołowiu „Miasteczko Śląskie” był 4-5-krotnie wyższy niż w poziomie próchnicznym. W całym okresie badawczym zawartość węgla organicznego w poziomie organicznym i próchnicznym pozostawała na zbliżonym poziomie we wszystkich strefach przemysłowego zagrożenia lasu i wynosiła średnio od 27% (I strefa) do 22,1% (III strefa) – poziom Oh oraz od 5,8% (I strefa) do 4,0% (IV strefa) – poziom A (tab. 3). Przeprowadzona analiza wariancji nie wykazała istotnych różnic w zawartości węgla organicznego badanych gleb pomiędzy strefami przemysłowego zagrożenia lasu.

## 5.5. Aktywność enzymów glebowych

### 5.5.1. Betafruktofuranazydaza (inwertaza)

O stopniu rozkładu węglowodanów w glebie można sądzić, między innymi, na podstawie betafruktofuranazydazy (inwertazy, dawniej sacharazy) oraz beta-glukozydazy. Enzymy te należą do grupy hydrolaz działających na związki glukozytowe. Inwertaza rozszczepia cząsteczkę dwucukru sacharozy na cukry proste: glukozę i fruktozę, działa także na trójcukier rafinozę, odszczepiając od niej fruktozę, pozostawiając nienaruszoną resztę dwucukrową (BURNS 1978).

Z badań przeprowadzonych w rejonie oddziaływania emisji huty cynku wynika, że aktywność inwertazy zarówno w poziomie organicznym jak i próchnicznym gleb nie ulegała wyraźnym zmianom w poszczególnych strefach przemysłowego zagrożenia. W poziomie Oh wyrażała się ona wartością 12,4 w strefie I, 13,6 w strefie II i 12,1 w strefie III, natomiast w poziomie A odpowiednio 4,8 do 5,2 i 3,8 ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/1\text{g}$  w strefie IV. Analiza wariancji nie wykazała istotnych różnic w aktywności tego enzymu pomiędzy badanymi strefami (tab. 4).

### 5.5.2. Beta-glukozydaza

Badania prowadzone na powierzchniach w Miasteczku Śląskim wykazały, że aktywność beta-glukozydazy w poziomie organicznym gleb nieznacznie spadała w strefach wyższego zanieczyszczenia przemysłowego średnio z 15,2 (I strefa) do 13,5 ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/1\text{g}$  (II i III strefa). Natomiast w poziomie próchnicznym gleb aktywność beta-glukozydazy nieznacznie wzrosła z 5,4 (I strefa) do 6,4 (II strefa), a następnie obniżała się osiągając najniższe wartości w strefie IV – 4,2 ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/1\text{g}$ . Notowane różnice w aktywności tego enzymu pomiędzy strefami przemysłowego zagrożenia lasu w obu badanych poziomach nie były istotne statystycznie (tab. 4.)

### 5.5.3. Ureaza

Tempo przemian związków azotowych w glebie może być wyrażone między innymi aktywnością ureazy, która katalizuje hydrolizę mocznika na amoniak i  $\text{CO}_2$ . Enzym ten występuje szeroko w mikroorganizmach oraz roślinach wyższych i jest akumulowany w glebie w postaci kompleksów z substancją organiczną i humusem (TROJANOWSKI 1973, BURNS 1978).

Z badań przeprowadzonych w rejonie oddziaływania huty cynku wynika, że aktywność ureazy w poziomie organicznym gleb pozostawała na zbliżonym poziomie w strefach niższych skażeń przemysłowych i wynosiła średnio 25,1 (I strefa) i 28,4 (II strefa), a spadała do 19,96 mg  $\text{NH}_3/10\text{g}$  w strefie III.

Tabela 4  
Table 4

**Aktywność enzymatyczna gleb w rejonie oddziaływania huty cynku "Miasteczko Śląskie"**  
Enzymatic activity of soils in the region of the activity of the smelter "Miasteczko Śląskie"

Strefa zagrożenia Threat zone	Inwertaza Invertase (ml Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /g/24h)		Betaglukozydaza Betaglucosidase (ml Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /1g/96h)		Ureaza Urease (mg NH <sub>3</sub> /10g/48h)		Asparaginaza Asparaginase (mg NH <sub>3</sub> /10g/48h)		Fosfataza kwaśna Acid phosphatase (mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /100g/1h)		Dehydrogenazy Dehydrogenases (mg TF/10g/48h)	
	x	s	x	s	x	s	x	s	x	s	x	s
	<b>Poziom próchniczny (1988-89) Humus layer (1988-89)</b>											
I	4,80	2,58	5,40	1,63	11,58	3,87	7,67	2,29	6,03	1,05	1,13	0,45
II	5,20	3,70	6,36	1,18	7,67	2,44	6,99	2,43	7,85	2,06	0,92	0,32
III	5,25	3,31	5,08	1,35	9,72	5,06	7,65	3,47	5,72	0,93	0,84	0,59
IV	3,80	1,02	4,15	1,74	4,49	1,83	3,51	0,55	5,50	0,96	0,43	0,17
n=16	<i>F<sub>obl.</sub></i> =0,33		<i>F<sub>obl.</sub></i> =0,86		<i>F<sub>obl.</sub></i> =7,92 **		<i>F<sub>obl.</sub></i> =3,29 *		<i>F<sub>obl.</sub></i> =3,79*		<i>F<sub>obl.</sub></i> =3,60 *	
	<b>Poziom organiczny (1991-92) Organic layer (1991-92)</b>											
I	12,42	3,01	15,18	6,74	25,11	3,04	20,83	0,59	9,95	2,34	6,02	1,76
II	13,61	2,47	13,50	2,56	28,44	5,92	18,36	1,58	11,22	2,65	5,44	1,56
III	12,09	4,78	13,50	5,19	19,96	6,75	15,86	3,41	9,56	1,97	3,24	1,40
n=12	<i>F<sub>obl.</sub></i> =3,5		<i>F<sub>obl.</sub></i> =0,32		<i>F<sub>obl.</sub></i> =5,44 *		<i>F<sub>obl.</sub></i> =7,78 *		<i>F<sub>obl.</sub></i> =1,47		<i>F<sub>obl.</sub></i> =20,35 ***	

**Oznaczenia jak w tabeli 3**  
Designations as in the Table 3

W poziomie próchnicznym badanych gleb najwyższa aktywność ureazy była w strefie I (11,6 mg  $\text{NH}_3/10\text{g}$ ), po czym spadała w strefach wyższych skażeń przemysłowych do 7,7 (II strefa), 9,7 (III strefa) i 4,5 mg  $\text{NH}_3/10\text{g}$  (IV strefa).

Istotne różnice w aktywności ureazy stwierdzono pomiędzy strefą I a II w poziomie organicznym oraz pomiędzy strefą I a IV w poziomie próchnicznym (tab. 4).

#### 5.5.4. Asparaginaza

Asparaginaza hydrolizuje obecny w kwasach huminowych amid – asparaginę na kwas asparaginowy i amoniak, który jest źródłem azotu dla roślin (BURNS 1978)

Jak wykazują badania, aktywność asparaginazy w poziomie organicznym nieznacznie spadała wraz ze wzrostem przemysłowej intoksykacji środowiska glebowego z 20,8 (I strefa) do 18,4 (II strefa) i 15,9 mg  $\text{NH}_3/10\text{g}$  (III strefa). Natomiast istotne różnice notowano jedynie pomiędzy aktywnością asparaginazy w strefie I i III (tab. 4). W poziomie próchnicznym badanych gleb aktywność asparaginazy również nieznacznie spadała z 7,7 (I strefa) do 7,0 i 7,6 mg  $\text{NH}_3/10\text{g}$  w strefach II i III przemysłowego zagrożenia, a obserwowane różnice nie były istotne statystycznie. Istotne obniżenie aktywności badanego enzymu (około 50% w stosunku do strefy I) wystąpiło w strefie IV, położonej najbliżej emitora, gdzie notowano najniższe jej wartości, średnio 3,5 mg  $\text{NH}_3/10\text{g}$  (tab. 4).

#### 5.5.5. Fosfataza kwaśna

W środowisku glebowym głównymi źródłami organicznych związków fosforowych są obumarłe resztki roślin i zwierząt, zawierające m.in.: fitynę, fosfolipidy, nukleoproteidy, kwasy nukleinowe, fosforylowane cukry i inne, z których pod działaniem fosfataz uwalniane są fosforany nieorganiczne (BURNS 1978).

Z przeprowadzonych badań wynika, że w poziomie organicznym gleb leśnych w rejonie Miasteczka Śląskiego notowano niewielkie różnice w aktywności fosfatazy kwaśnej w gradiencie skażeń przemysłowych. Wystąpił nieznaczny wzrost aktywności tego enzymu z 9,95 w strefie I do 11,22 w strefie II, a następnie obniżenie do 9,56 mg  $\text{P}_2\text{O}_5/100\text{g}$  w strefie III. Obserwowane różnice pomiędzy strefami były jednak nieistotne statystycznie (tab. 4). Podobne podwyższenie aktywności fosfatazy kwaśnej z 6,03 w strefie I do 7,85 w strefie II, a następnie spadek w strefach III i IV odpowiednio do 5,72 i 5,5 mg  $\text{P}_2\text{O}_5/100\text{g}$ , obserwowano w poziomie próchnicznym gleb. Przeprowadzona analiza wariancji wykazała, że aktywność fosfatazy kwaśnej w strefach III i IV była istotnie niższa niż w strefach I i II (tab. 4).

### 5.5.6. Dehydrogenazy

Do grupy oksydoreduktaz należą m.in. dehydrogenazy, które katalizują reakcje utleniania i redukcji za pomocą dehydrogenacji substancji organicznej (NANNIPIERI i in. 1990). Enzymy te są syntetyzowane i wydzielane przez różnorodne organizmy glebowe, a substratem ich dehydrogenacji mogą być węglowodany, kwasy organiczne, aminokwasy, alkohole, tłuszcze i fenole, a także substancje humusowe.

Wyniki badań przeprowadzonych na powierzchniach doświadczalnych wskazują, że aktywność dehydrogenaz w obu poziomach: organicznym i próchnicznym obniżała się wraz ze wzrostem przemysłowego skażenia gleb. W strefach I i II aktywność dehydrogenaz w poziomie organicznym pozostawała na zbliżonym poziomie wynosząc średnio 6,02 i 5,44 mg TF/10 g i była istotnie wyższa niż w strefie III, gdzie wynosiła średnio 3,24 mg TF/10 g (tab. 4).

W poziomie próchnicznym badanych gleb przeprowadzona analiza wariancji wykazała, że aktywność dehydrogenaz w strefach I, II i III nie jest istotnie różnicowana i pozostaje na zbliżonym poziomie wynosząc odpowiednio: 1,13; 0,92 i 0,84 mg TF/10 g, natomiast w strefie IV aktywność ta jest istotnie niższa i wynosi średnio 0,43 mg TF/10 g (tab. 4).

## 6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ ENZYMATYCZNYCH

Aktywność wszystkich badanych enzymów na powierzchniach doświadczalnych w Miasteczku Śląskim podlegała wahaniom sezonowym, związanym ze zmianami wilgotności, temperatury, natlenienia gleby oraz dopływem materii organicznej, co wykazały badania prowadzone w latach 1988-92.

Zależności pomiędzy aktywnością enzymów a innymi czynnikami badanymi w tym doświadczeniu (zawartość metali ciężkich i węgla organicznego) zostały określone za pomocą analizy korelacyjnej. Obliczone współczynniki korelacji (tab. 5) wskazują, że aktywność wszystkich badanych enzymów była ujemnie skorelowana z ilością poszczególnych metali ciężkich, kumulowanych w glebie w rejonie oddziaływania huty cynku i ołowiu „Miasteczko Śląskie”. Wartości współczynników korelacji są w większości bardzo niskie i nieistotne statystycznie, co nie pozwala na ich jednoznaczną interpretację. Jedynie w poziomie próchnicznym gleb aktywność ureazy, asparaginazy i dehydrogenaz była istotnie ujemnie skorelowana z zawartością ołowiu, cynku i kadmu, a w poziomie organicznym aktywność asparaginazy istotnie ujemnie korelowała z zawartością kadmu.

Z wieloletnich badań wynika również, że aktywność badanych enzymów była ściśle związana z zawartością substancji organicznej, co przejawiało się ich

Tabela 5

Table 5

Zależność pomiędzy badanymi cechami gleb wyrażona współczynnikiem korelacji  $r_{xy}$   
Correlation between studied properties of soils showed by the correlation coefficient  $r_{xy}$

Y \ X	Inwertaza Inverase	Betaglukozydaza Betaglucosidase	Ureaza Urease	Asparaginaza Asparaginase	Fosfataza kwaśna Acid phosphatase	Dehydrogenazy Dehydrogenases
<b>Poziom organiczny (n=16)    Organic layer (n=16)</b>						
C <sub>org.</sub>	0,672 **	0,759 ***	0,620 *	0,628 *	0,620 *	0,765 ***
Pb	-0,062	-0,016	-0,225	-0,534	-0,026	-0,445
Zn	-0,036	-0,124	-0,291	-0,502	-0,069	-0,455
Cd	-0,070	-0,058	-0,254	-0,574 *	-0,035	-0,506
<b>Poziom próchniczny (n=12)    Humus layer (n=12)</b>						
C <sub>org.</sub>	0,810 ***	0,592 **	0,770 ***	0,602 **	0,632 **	0,560 *
Pb	-0,168	-0,262	-0,515 *	-0,583 *	-0,275	-0,535 *
Zn	-0,223	-0,331	-0,547 *	-0,593 *	-0,319	-0,572 *
Cd	-0,196	-0,294	-0,519 *	-0,572 *	-0,288	-0,555 *

\* p=0,05

\*\* p=0,01

\*\*\* p=0,001

wyższą aktywnością w poziomie organicznym niż próchnicznym. Analiza korelacyjna potwierdziła tę zależność, na co wskazują wysokie dodatnie współczynniki korelacji ( $0,560 < r < 0,810$ ), pomiędzy aktywnością wszystkich badanych enzymów a zawartością węgla organicznego (tab. 5). Ponieważ przeprowadzona analiza korelacyjna wykazała, że zasobność gleby w substancję organiczną (wyrażona w % C<sub>org.</sub>) w dużym stopniu determinuje aktywność badanych enzymów glebowych, stąd ich aktywność odniesiono do zawartości węgla organicznego. Przy użyciu analizy czynnikowej wyznaczono składowe główne dla aktywności poszczególnych enzymów oraz zawartości metali ciężkich dla obu poziomów Oh i A łącznie (MORRISON 1990). Z przeprowadzonej analizy wynika, że ponad 90% całkowitej zmienności jest wyjaśniane przez pierwsze dwie składowe główne (tab. 6). Pierwsza składowa główna, która jest pewną miarą aktywności badanych enzymów, jest ujemnie skorelowana z ołowiem, cynkiem i kadmem dla ureazy, asparaginazy i dehydrogenaz oraz dodatnio dla inwertazy, betaglukozydazy i fosfatazy (tab. 7). Porównując współczynniki korelacji z tabeli 5 i 7 można zauważyć, że zależności pomiędzy badanymi cechami gleb powtarzają się, przy czym współczynniki korelacji składowych głównych są wyższe (bliskie 1), co wskazuje na silną zależność aktywności badanych enzymów od metali ciężkich.

**Tabela 6**  
Table 6

**Składowe główne dla badanych cech gleb**  
Main components for studied properties of the soils

Zmienne Variables		Składowa główna Main component			
		1	2	3	4
Inwertaza Invertase	Aktywność /C <sub>org</sub> C <sub>org</sub> activity	0,266	-0,964	-0,018	-0,006
	Pb	0,554	0,169	-0,794	-0,184
	Zn	0,557	0,147	0,558	-0,597
	Cd	0,559	0,145	0,239	0,781
	% wyjaśnianej zmienności % of explained variation	78,43	20,93	0,56	0,08
Betaglukozydaza Betaglucosidase	Aktywność /C <sub>org</sub> C <sub>org</sub> activity	0,136	0,990	-0,045	-0,009
	Pb	0,569	-0,116	-0,793	-0,185
	Zn	0,573	-0,059	0,558	-0,597
	Cd	0,574	-0,061	0,239	0,781
	% wyjaśnianej zmienności % of explained variation	75,30	24,10	0,52	0,08
Ureaza Urease	Aktywność /C <sub>org</sub> C <sub>org</sub> activity	0,205	0,978	-0,038	-0,021
	Pb	-0,566	0,083	-0,795	-0,201
	Zn	-0,565	0,127	0,564	-0,589
	Cd	-0,565	0,144	0,219	0,782
	% wyjaśnianej zmienności % of explained variation	76,65	22,79	0,51	0,08
Asparaginaza Asparaginase	Aktywność /C <sub>org</sub> C <sub>org</sub> activity	0,152	0,987	-0,056	-0,013
	Pb	-0,571	0,040	-0,725	-0,199
	Zn	-0,570	0,112	0,562	-0,589
	Cd	-0,571	0,111	0,220	0,783
	% wyjaśnianej zmienności % of explained variation	75,56	23,88	0,47	0,08
Fosfataza kwaśna Acid phosphatase	Aktywność /C <sub>org</sub> C <sub>org</sub> activity	0,236	0,970	-0,062	0,008
	Pb	0,556	-0,186	-0,794	-0,162
	Zn	0,564	-0,101	0,544	-0,613
	Cd	0,563	-0,122	0,265	0,773
	% wyjaśnianej zmienności % of explained variation	77,46	21,99	0,46	0,09
Dehydrogenazy Dehydrogenases	Aktywność /C <sub>org</sub> C <sub>org</sub> activity	0,328	0,944	0,010	0,007
	Pb	-0,543	0,198	-0,787	-0,215
	Zn	-0,546	0,184	0,580	-0,576
	Cd	-0,547	0,187	0,209	0,789
	% wyjaśnianej zmienności % of explained variation	81,23	18,20	0,50	0,07



Tabela 7

Table 7

**Współczynniki korelacji składowych głównych w badaniach biochemicznych gleb**  
Correlation coefficients of main components in biochemical research of the soils

Zmienne Variables		Składowa główna Main component			
		1	2	3	4
Inwertaza Invertase	Aktywność / C <sub>org</sub> activity	0,471**	0,880***	-0,003	-0,003
	Pb	0,981***	0,154	-0,119	-0,010
	Zn	0,987***	0,135	0,084	-0,034
	Cd	0,989***	0,133	0,036	0,044
	% wyjaśnianej zmienności % of explained variation	78,43	20,93	0,56	0,08
Betaglukozydaza Betaglucosidase	Aktywność / C <sub>org</sub> activity	0,237	0,972***	-0,006	-0,005
	Pb	0,987***	-0,114	-0,114	-0,011
	Zn	0,994***	-0,058	-0,080	-0,035
	Cd	0,997***	-0,060	-0,034	0,045
	% wyjaśnianej zmienności % of explained variation	75,30	24,10	0,52	0,08
Ureaza Urease	Aktywność / C <sub>org</sub> activity	0,358	0,934***	-0,005	-0,001
	Pb	-0,990***	0,079	-0,114	-0,011
	Zn	-0,989***	0,122	0,081	-0,033
	Cd	-0,989***	0,137	0,031	0,044
	% wyjaśnianej zmienności % of explained variation	76,65	22,79	0,51	0,08
Asparaginaza Asparaginase	Aktywność / C <sub>org</sub> activity	0,264	0,964***	-0,008	-0,008
	Pb	-0,993***	0,039	-0,109	-0,012
	Zn	-0,990***	0,109	0,077	-0,034
	Cd	-0,993***	0,108	0,030	0,046
	% wyjaśnianej zmienności % of explained variation	75,56	23,88	0,47	0,08
Fosfatasa kwaśna Acid phosphatase	Aktywność / C <sub>org</sub> activity	0,416**	0,909***	-0,008	0,005
	Pb	0,979***	-0,174	-0,107	-0,009
	Zn	0,992***	-0,095	0,074	0,037
	Cd	0,992***	-0,114	0,036	0,026
	% wyjaśnianej zmienności % of explained variation	77,46	21,99	0,46	0,09
Dehydrogenazy Dehydrogenases	Aktywność / C <sub>org</sub> activity	0,592***	0,806***	0,002	0,008
	Pb	-0,972***	0,169	-0,111	-0,012
	Zn	-0,982***	0,157	0,082	-0,031
	Cd	-0,986***	0,160	0,020	0,043
	% wyjaśnianej zmienności % of explained variation	81,23	18,20	0,50	0,07

\*\* p=0,03

\*\*\* p=0,001

## 7. DYSKUSJA

Z przeprowadzonych badań zanieczyszczenia powietrza wynika, że huta cynku i ołowiu „Miasteczko Śląskie” emituje zarówno gazy  $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_2$ , jak i pyły zawierające metale ciężkie, w których składzie dominują cynk, ołów i w mniejszych ilościach kadm. Tlenki siarki i azotu w mniejszym stopniu oddziałują na mikroorganizmy i są przez nie metabolizowane (BABICH i STOTZKY 1975), natomiast za groźniejsze uważa się związki metali ciężkich, a ich działanie zależy w dużej mierze od ich koncentracji. Według badań, największe ilości metali ciężkich opadają w odległości ok. 500 m od emitora (IV strefa), a ich wielkość gwałtownie maleje wraz z oddalaniem się. Pyły wraz z metalami ciężkimi trafiają bezpośrednio lub pośrednio (z opadem roślinnym) do gleby, gdzie kumulują się głównie w wierzchnich warstwach, a ich zawartość wzrasta w gradiencie skażeń przemysłowych. Jest to zgodne z badaniami MARCZAKA i BIEDROŃ (1978), którzy także zwracają uwagę na silne własności kumulacyjne poziomu organiczno-próchnicznego. Spadek zawartości Pb, Zn i Cd w glebie wraz z odległością od źródła emisji obserwowali GRESZTA i GODZIK (1969). Również CIEPAŁ (1992) w swej przeglądowej pracy stwierdza, że koncentracja Zn, Pb i Cd w górnych poziomach gleb zależy od stężenia tych pierwiastków w opadającym pyłe.

Stały dopływ metali ciężkich do gleb pozostających w rejonie oddziaływania huty cynku i ołowiu „Miasteczko Śląskie” spowodował, że koncentracja badanych pierwiastków w wierzchnich warstwach gleb przekracza wielokrotnie ich naturalne zawartości. Obserwowano to także w glebach pozostających pod wpływem huty miedzi (TYLER 1974), huty ołowiu (GRESZTA, GODZIK 1969), huty miedzi (ZWOLIŃSKI i in. 1985), czy elektrowni i zakładów koksowniczych (CIEPAŁ 1992). Przeprowadzone badania wskazują, że tak duża koncentracja toksycznych związków metali ciężkich w poziomie organiczno-próchnicznym gleb, przekraczająca ich naturalne zawartości, wpływa niekorzystnie na cały szereg procesów mikrobiologicznych, które przebiegają głównie w ich wierzchnich warstwach. Biokatalizatorami tych procesów są enzymy glebowe, od aktywności których zależy przebieg oraz tempo rozkładu i mineralizacji substancji organicznej.

Liczne badania laboratoryjne prowadzone w Polsce (BADURA i in. 1980, 1984) oraz w innych krajach (TYLER 1974, SMITH 1981, GRIGORIAN, GAŁSTJAN 1986) wskazują jednoznacznie, że duże dawki metali ciężkich powodują silną inhibicję aktywności wielu enzymów glebowych. Badania prowadzone na powierzchniach pozostających pod stałym wpływem emisji huty dowodzą, że oddziaływanie metali ciężkich na aktywność badanych enzymów glebowych jest słabsze niż w doświadczeniach modelowych. Może to być spowodowane możliwościami zmian toksyczności napływających pierwiastków, poprzez wiązanie z kwasami huminowymi i w konsekwencji ich inaktywacją

(STEVENSON 1976, KROSSHAVN i in. 1993), a także możliwościami adaptacyjnymi mikroorganizmów (BALICKA i VARANKA 1978).

Prowadzone w Miasteczku Śląskim wieloletnie badania wskazują, że reakcja enzymów na wzrastający poziom metali ciężkich, wyrażona ich aktywnością, była niejednakowa. Wpływ kumulowanych w glebie metali ciężkich na inwertazę, betaglukozydazę i fosfatazę kwaśną był niewielki. W przypadku inwertazy i fosfatazy kwaśnej obserwowano niewielką stymulację ich aktywności w strefie II, a aktywność betaglukozydazy stymulowana była w tej strefie tylko w poziomie próchnicznym. Wyniki te znajdują potwierdzenie w badaniach SMITH'a (1981) i TYLER'a (1976), którzy również nie stwierdzili inhibicji inwertazy i betaglukozydazy w gradiencie skażeń kadmem i miedzią, obserwowali natomiast stymulację aktywności tych enzymów przy niższych dawkach toksykantów. W cytowanych badaniach, jak również w badaniach STOTT'a i in. (1985), stwierdzono silną inhibicję aktywności fosfatazy kwaśnej przez związki cynku i miedzi. W prowadzonych badaniach w rejonie oddziaływania huty cynku, najniższą aktywność tego enzymu notowano na powierzchni najsilniej skażonej metalami ciężkimi (IV strefa).

Skażenie gleb związkami metali ciężkich, emitowanymi przez hutę cynku, wyraźnie hamowało procesy mineralizacji azotu, na co wskazuje spadek aktywności ureazy i asparaginazy wraz ze wzrostem skażenia przemysłowego. Podobne wyniki badań przedstawiają SMITH (1981), TYLER (1976) oraz BÄÄTH (1989) i BADURA i in. (1980, 1984).

Wyraźny spadek aktywności dehydrogenaz w gradiencie skażeń przemysłowych, obserwowany w całym okresie badawczym, wskazuje, że kumulowane w glebie metale ciężkie oddziaływały toksycznie na respirację drobnoustrojów glebowych. Potwierdzają to liczne badania (TYLER 1974, DOELMAN, HAANSTRA 1979, ZWOLIŃSKI i in. 1987, PAWLJUKOVA, DOLGOVA 1993), sugerujące jednocześnie, że aktywność dehydrogenaz może być czułym wskaźnikiem zanieczyszczeń gleb metalami ciężkimi. Obserwowane na powierzchniach w Miasteczku Śląskim wyraźne zmiany w aktywności dehydrogenaz związane ze wzrastającym poziomem zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi, wskazują, że aktywność dehydrogenaz może być szczególnie przydatna do celów bioindykacyjnych.

Reakcja enzymów glebowych na zanieczyszczenia przemysłowe metali ciężkich, wyrażona ich aktywnością, była w dużym stopniu powiązana z innymi zmieniającymi się wraz z porami roku czynnikami środowiska jak: wilgotność, temperatura, odczyn, a przede wszystkim dopływ substancji organicznej, co uwidocznilo się w dużej corocznej zmienności wyników. Niektóre badania (DORMAAR i in. 1984, JANUSZEK 1993, BURNS 1986) wskazują, że reakcje enzymów glebowych na zanieczyszczenia przemysłowe należy rozpatrywać w połączeniu z tymi czynnikami środowiska naturalnego.

Kwaśny odczyn badanych gleb, stwierdzony na badanych powierzchniach w Miasteczku Śląskim mógł również niekorzystnie wpływać na rozwój mikroorganizmów glebowych, tym samym na aktywność enzymów, o czym donoszą TYLER (1974) oraz FRANKENBERGER, JOHANSON (1982). Tyler stwierdza ponadto, że wyższe pH gleb może przeciwdziałać spadkowi aktywności enzymatycznej gleb. Obserwowany wzrost pH badanych gleb w gradiencie skażeń przemysłowych w rejonie oddziaływania huty cynku prawdopodobnie nie wpłynął na wzrost aktywności badanych enzymów, gdyż odczyn gleb nadal pozostawał kwaśny.

Z przeprowadzonych badań wynika, że zasobność podłoża w substancję organiczną jest, obok metali ciężkich, istotnym czynnikiem determinującym aktywność enzymów glebowych, na co wskazuje wyższa ich aktywność w poziomie organicznym Oh niż w próchnicznym A oraz istotne dodatnie korelacje pomiędzy zawartością  $C_{org}$  a aktywnością wszystkich badanych enzymów. Spadek aktywności większości badanych enzymów wraz ze wzrostem zawartości cynku, ołowiu i kadmu pozwala na użycie analizy korelacyjnej do określenia zależności pomiędzy badanymi parametrami. Przy użyciu analizy czynnikowej wyznaczono składowe główne dla badanych parametrów. Obliczone w oparciu o nie wysoce istotne ( $p = 0,001$ ) ujemne współczynniki korelacji, wskazują na wyraźny negatywny wpływ badanych metali ciężkich na aktywność ureazy, asparaginazy i dehydrogenaz.

Zahamowanie aktywności ureazy i asparaginazy oraz fosfatazy kwaśnej, jakie stwierdzono w prowadzonych badaniach, może z czasem doprowadzić do poważnego deficytu przyswajalnych form azotu i fosforu, podstawowych składników odżywczych ekosystemu (TYLER 1974). Zaburzenia w procesach utleniająco-redukujących, spowodowane inaktywacją dehydrogenaz, mogą dodatkowo powodować hamowanie podstawowych procesów biochemicznych związanych z rozkładem i przemianą substancji organicznej. Widocznym tego przejawem jest nadmierna akumulacja nierozłożonej ściółki w lasach pozostających pod wpływem emisji przemysłowych. (ZWOLIŃSKI 1994).

Metale ciężkie są w większości kumulowane w poziomach organicznych gleb (MARCZAK, BIEDROŃ 1978, MANKOVSKA 1986), a także mogą być wiązane przez kwasy huminowe i fulwowe (BALICKA, VARANKA 1978, KROSSHAVN i in. 1993). Wprawdzie metale ciężkie tworząc nierozpuszczalne związki mogą być mniej toksyczne dla środowiska, a także do pewnego stopnia wyłączone z obiegu. Stanowią jednak potencjalne zagrożenie, ponieważ może nastąpić ich uwolnienie – bądź to na skutek spadku pH gleb, czy też w przypadku permanentnego przemysłowego skażenia środowiska – w wyniku nasycenia kompleksu sorpcyjnego gleb. Może to z czasem doprowadzić do poważnego zubożenia siedliska, a nawet do zaniku roślinności drzewiastej, co wystąpiło na powierzchni położonej najbliżej huty.

Notowana wyraźna zmiana aktywności niektórych enzymów (ureazy, asparaginazy, kwaśnej fosfatazy i dehydrogenaz) w gradiencie skażenia gleb metalami ciężkimi wskazuje na możliwość wykorzystania badań enzymatycznych jako czułego wskaźnika negatywnych zmian środowiska glebowego, wywołanych zanieczyszczeniami przemysłowymi.

## 8. WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań można podsumować następująco:

1. Metale ciężkie jak i zawartość węgla organicznego w glebie są głównymi czynnikami determinującymi aktywność badanych enzymów.

2. Reakcja badanych enzymów na kumulowane w glebie metale ciężkie nie jest jednakowa:

– inhibowana jest aktywność ureazy, asparaginazy, fosfatazy kwaśne i dehydrogenaz,

– aktywność betafruktofuranozydazy (inwertazy) i betaglukozydazy nie wykazuje istotnych zależności.

3. Zaburzenia procesów mikrobiologicznego rozkładu i mineralizacji substancji organicznej, spowodowane emisjami huty cynku, mogą być jednym z czynników doprowadzających do poważnego zubożenia siedliska.

4. Aktywność dehydrogenaz, ureazy i asparaginazy może służyć jako wczesny wskaźnik stresu wywołanego chemicznymi zanieczyszczeniami ekosystemu.

Praca została przyjęta przez Komitet Redakcyjny 21 listopada 1996 r.

## ENZYMATIC ACTIVITY OF FOREST SOILS IN THE REGION OF INFLUENCE OF DEPOSITION FROM ZINC AND LEAD SMELTER

### Summary

The aim of the study is to define the influence of heavy metals on the enzymatic activity of forest soils in natural conditions, and additionally to find out if there is an enzyme which could be used as an indicator of soil pollutions.

The influence was studied on the research plots in Miasteczko Śląskie, in 1988-1989 and 1991-1992. It was performed on the base of the air pollution measurements in the regions surrounding the zinc and lead smelter „Miasteczko Śląskie”, assessment of concentration of heavy metals such as zinc, lead, cadmium, and the study of soil enzymes activity: invertase, betaglucosidase, urease, asparaginase, acid phosphatase, dehydrogenases.

The research plots were situated in various distances from the smelter, in a pine stand of the III class age. The main forest community is the mesic coniferous forest growing on the typical podzolic soil (I-III zone). In near neighbourhood of the emitter, grassland of *Deschampsia flexuosa* has occurred on the brown podzolic soil (IV zone of industrial threat to the forest). During the four years for the enzymatic and chemical analyses the soil samples from the organic Oh and humus A layer were gathered twice a year.

From the research on the air pollution one can conclude that the smelter apart from SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> emits dusts, mainly consisting of zinc, lead and smaller quantities of cadmium. Amount of pollution decreases when going further from the smelter. The dusts and heavy metals are cumulated in the surface layers of the soil, and their content increases in the gradient of industrial pollutions. Growth of soil pH was observed together with the increase in the content of heavy metals. At the same time, the reaction of the soils was still acid. The reaction of investigated enzymes to the growing level of the heavy metals was unequal. For example, in the zone II a stimulation of invertase and acid phosphatase in the whole investigated soil layer and an increase in betaglucosidase activity in the humus layer was observed. In contrast, the decrease in activities of urease and asparaginase as well as dehydrogenases along the gradient of heavy metal pollution was found, indicating the inhibition of nitrogen mineralization processes and microbial respiration, respectively.

The significant reaction of certain enzymes (urease, asparaginase and dehydrogenases) on the growing level of the industrial pollution of soils points observed out the possibility of using the research of the enzymes activity as a sensitive and early indicator of stress caused by the chemical pollutions of the ecosystem.

(transl. J. Cz., with author's verif.)

## PIŚMIENNICTWO

- BÄÄTH E. 1989: Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (a review). *Water, Air Poll.*, 47: 335-379.
- BABICH H., STOTZKY G. 1975: Air pollution and microbes. 2nd Intern. Symp. on Environ. Biogeochem., Ontario, Canada, 8-12 IV 1975.
- BADURA L., PACHA J., ŚLIWA U. 1980: Wpływ cynku i miedzi na aktywność enzymatyczną gleby. *Acta Biol. Siles.*, 9: 128-143.
- BADURA L., BORKOWY C., PACHA J. 1984: Aktywność wybranych enzymów w glebie poddanej jednoczesnemu działaniu siarczanu cynku i siarczanu kadmu. *Acta Biol. Siles.*, 15: 28-135.
- BALICKA N., VARANKA M. W. 1978: Wpływ przemysłowych zanieczyszczeń powietrza na mikroflorę gleby. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 206: 17-27
- BURNS R G. 1978: *Soil enzymes*. Academic Press, New York.
- BURNS R G. 1986: Interaction of enzymes with soil mineral and organic colloids. W: *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. (P. A. Huang and M. Schnitzer eds). Soil Science Society of America, Madison Wis., 429-451.
- CIEPAŁ R. 1992: Przenikanie S, Pb, Cd., Zn, Cu, Fe do biomasy oraz gleby ekosystemu leśnego (na przykładzie wschodniej części woj. katowickiego). *Znaczenie bioindykacyjne*. Pr. Nauk. UŚL. 1319 Katowice.
- DOELMAN P., HAANSTRA L. 1979: Effect of lead on soil respiration and dehydrogenase activity. *Soil Biol. Bioch.*, 11/5: 475-479.

- DORMAAR J. P., JOHNSTON A., SMOLIAK M. D. 1984: Seasonal changes in carbon content and dehydrogenase, phosphatase and urease activities in mixed prairie and cue grassland Ah horizons. *J. Range Manag.*, 37: 31-35.
- FRANKENBERGER W. T., JOHANSON J. B. 1982: Effect of pH on enzyme stability in soils. *Soil Biol. Biochem.*, 14: 433-437.
- GALSTJAN A. S. 1978: Opredelenie aktivnosti fermentov počv – metodičeskie ukazanija. Erevan.
- GRESZTA J., GODZIK S. 1969: Wpływ hutnictwa cynku na gleby. *Roczn. Glebozn.*, 20/1: 195-213.
- GRESZTA J., PANEK E. 1989: Wpływ metali ciężkich na drzewa. W: *Życie drzew w skażonym środowisku*. PWN Warszawa – Poznań, 195-222.
- GRIGORJAN K.W., GALSTJAN A. Š. 1986: Diagnostika zagraznennych tja\_elymi metallami orošemych poč po aktivnosti fosfatazy. *Počvovedenie*, 8: 63-67.
- Instrukcja laboratoryjna dla pracowni gleboznawczo-nawożeniowych 1973: Praca zbiorowa pod red. A. Kowalkowskiego, Inst. Bad. Leśn., Warszawa – Sękocin.
- JANUSZEK K. 1993: Seasonal changes of enzyme activity in mor, moder, and mull humus of selected forest soils in the Western Beskid Mountains. *Fol. For. Pol.*, 35: 59-75.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1979: Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. *Wyd. Geol.*, Warszawa.
- KROSSHAVN M., STEINNES E., VORSKOG P. 1993: Binding of Cd, Cu, Pb and Zn in soil organic matter with different vegetational background. *Water, Air Soil Poll.*, 71: 185-193.
- KUCHARSKI J., MILEWSKA-LARSKA T. 1992: Wpływ substancji organicznej i niektórych grup drobnoustrojów na liczebność i aktywność mikroorganizmów glebowych. III. Aktywność enzymów. *Zesz. Nauk. Akad. Rol. Tech. w Olsztynie*, 54: 34-41.
- LATEY J. 1977: Physical properties of soils. W: *Soil for management of organic Wastes and Waste Waters*. ASA-CSSA-SSSA Madison, 101-103.
- MANKOVSKA B. 1986: Acumulation of As, Sb, S and Pb in soil and pine forest. *Ekologia*, Bratislava 5: 71-79.
- MARCZAK M., BIEDROŃ J. 1978: Ołów, kadm i miedź w glebach leśnych pozostających pod wpływem emisji przemysłowych. *Sylvan*, 2: 39-49.
- MORRISON D. F. 1990: Wielowymiarowa analiza statystyczna. PWN Warszawa, 393-426.
- NANNIPIERI P., GREGO S., CECCANTI B., 1990: Ecological significance of the biological activity in soil. *Soil Biochem.*, 6: 293-356.
- PAVLJUKOVA N. F., DOLGOWA L.G. 1993: Indikacija edafotopov zagraznennych technogennymi veschestwami po aktivnosti fermentov. *Počvovedenie*, 1: 45-47.
- RUSSEL S. 1972: Metody oznaczania enzymów glebowych. PTG Komisja Biologii Gleby. Waszawa.
- SKUJINS J. 1973: Dehydrogenases: An indicator of Biological Activities in Arid Soils. *Bull. Ekol. Res. Comm.*, 17: 235-242.
- SMITH W. H. 1981: Air pollution and forests. Interaction between air contaminans and forest ecosystems. Springer Verlag, New York – Heidelberg – Berlin, 379.
- STEVENSON F. J. 1976: Binding of metal ions by humic acids. In Nriagu J.O.(Ed): *Eviron. Biochem.*, 2: 519-540.
- STOTT D. E., DICK W. A., TABATABAI M. A. 1985: Inhibition of pyrophosphatase activity in soils by trace elements. *Soil Sci.*, 139/2: 112-117.
- TIWARI S.C., TIWARI B.K., MISHNE R.R. 1988: Enzyme activity in soils: effects of leaching, ignition, autoclaving and fumigation. *Soil Biol. Biochem.*, 139/2: 583-585.
- TROJANOWSKI J. 1973: Przemiany substancji organicznej w glebie. PWRiL Warszawa.
- TYLER G. 1974: Heavy metal pollution and soil enzymatic activity. *Plant a. Soil*, 41: 303-311.
- TYLER G. 1976: Heavy metal pollution, phosphatase activity, and mineralization of organic phosphorus in forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, 8: 327-332.

- ZWOLIŃSKI J., Baczkowski G., Bugal U., Matuszczyk I., Olszowska G., Olszowski J., Rieger R., Zwolińska B. 1985: Badanie wpływu przemysłu metali nieżelaznych na środowisko leśne. Dok. Inst. Bad. Leśn.
- ZWOLIŃSKI J., OLSZOWSKA G., ZWOLIŃSKA B. 1987: Soil biological activity as an indicator of industrial pressure on the forest environment. Acta Agr. Silv. Ser. Silv., 26: 25-44.
- ZWOLIŃSKI J. 1994: Rates of organic matter decomposition in forests polluted with heavy metals. Ecol. Engineering, 3: 17-26.