

Zawartość i dystrybucja fosforu oraz aktywność fosfatyz w leśnych glebach rdzawych w obszarze długoletniego oddziaływania Zakładów Azotowych Anwil we Włocławku

Phosphorus content and distribution and the activity of phosphatases in Arenosols in forest affected by long-term exposure to the effects of the Nitrogen Works Anwil in Włocławek

Joanna Lemanowicz

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Wydział Rolnictwa i Biotechnologii, Zakład Biochemii, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz

Tel. +48 52 3749555, e-mail: jl09@interia.pl

Abstract. This paper presents the results of research examining the soil content of total and available phosphorus (P_{E-R}) taking the activity of alkaline and acid phosphatase into consideration. For this study three soil profiles were sampled in Arenosols at a distance of 0.8 km, 2.0 km and 2.5 km from the Nitrogen Works Anwil SA as well as a control profile in the Tuchola Forest. The soils' reaction ranged from acidic to very acidic. The humus content in the surface horizons of the sampled profiles was average (1.26 – 2.61%). The lowest P_{E-R} content was found in the profile sampled closest (0.8 km) to the Nitrogen Works. The Distribution Index (DI) calculated for available phosphorus pointed towards moderate accumulation, while at the same time the availability index (IM) confirmed low availability especially in profile I. The activity of alkaline and acid phosphatase, which are the enzymes responsible for the phosphorus transformation in the soil, varied depending on the distance from the Nitrogen Works. Inhibition of alkaline phosphomonoesterases and stimulation of the acid esterases, which were both connected to the examined soil reaction, were observed. The activity of phosphatases as well as total and available phosphorus content were decreasing steeply along the soil profiles. Furthermore, a significant correlation between C_{org} and the activity of alkaline and acid phosphatase ($r=0.94$, $p<0.05$ and $r=0.67$, $p<0.05$, respectively) as well as between the content of P_{E-R} and the activity of alkaline phosphatase ($r=0.67$, $p<0.05$) was recorded. The results suggest a need for further research and monitoring of Arenosols in the forest affected by the Nitrogen Works.

Keywords: forest soil, enzymes, phosphorus

1. Wstęp

Gwałtowny rozwój przemysłu na świecie jest jedną z głównych przyczyn niekorzystnych zmian ekologicznych zachodzących w środowisku. Zmiany te następują z reguły w stosunku wprost proporcjonalnym do rozwoju przemysłu. Powoduje to konieczność oceny stopnia degradacji środowiska, a w szczególności terenów zlokalizowanych w pobliżu zakładów przemysłowych (Bielińska, Ligęza 2010). W otoczeniu dużych emiterów las i gleba są systemem filtrującym i buforującym emisję pyłów i gazów. W przypadku przekroczenia pojemności akumulacyjnej roślin i gleb dochodzi do degradacji ekosystemu (Kowalkowski, Kopron 2006). Parametry fizykochemiczne i biologiczne gleb relatywnie szybko reagują na antropogeniczne zmiany środowiska, w tym emisje przemysłowe (Koper et al. 2008; Telesiński et al. 2010).

Skażenie gleb w pobliżu zakładów, składowanie odpadów oraz zanieczyszczenie powietrza prowadzą do zmian w dostępności składników pokarmowych, których jony mogą migrować w głąb profilu glebowego (Shang et al. 2012), powodując m.in. eutrofizację wód. Do diagnozy stanu zanieczyszczenia gleb stosuje się m.in. metody biologiczne (Hinojosa et al. 2008; Bartkowiak, Lemanowicz 2014). Głównie wykorzystuje się pomiary aktywności enzymów, takich jak: dehydrogenazy, fosfatazy, ureazy, proteazy (Kucharski et al. 2011; Januszek et al. 2014), gdyż są one bardzo wrażliwe na naturalne i antropogeniczne zmiany środowiska oraz wskazują na poziom żyzności gleby.

Celem pracy było określenie wpływu długoletniego oddziaływania Zakładów Azotowych na właściwości fizykochemiczne leśnej gleby rdzawej na tle jej aktywności fosfatyzowej.

Wpłynęło: 4.08.2014 r., zrecenzowano: 9.12.2014 r., zaakceptowano: 12.02.2015 r.

2. Materiał i metody

Teren badań

Zakłady Azotowe ANWIL SA, istniejące od 1966 roku, są w kraju jednym z największych producentów nawozów azotowych, produkujących m.in. saletrę amonową i saletrzak. Produkują również suspensyjny polichlorek winylu, wyroby chemiczne dla przemysłu przetwórczego różnych branż oraz środki produkcji dla rolnictwa. Zakłady zlokalizowane są we Włocławku (52°41'55"N, 18°58'09"E), w województwie kujawsko-pomorskim, w Krainie Wielkopolsko-Pomorskiej. W lasach w pobliżu zakładu dominuje sosna zwyczajna (*Pinus sylvestris* L.) porastająca siedlisko boru mieszanego świeżego (BMśw). W runie przeważają szczawik zajęczy (*Xalis acetosella*), płonnik strojny (*Polytrichum attenuatum*), orlica pospolita (*Pteridium aquilinum*).

Do realizacji badań pobrano w czerwcu 2010 roku próbki gleby z poziomów mineralnych trzech profili glebowych z terenu przyległego do Zakładów Azotowych Anwil SA w strefie ich oddziaływania. Badane profile leśnej gleby rdzawej (należące do rzędu: rdzawoziemnych *R*, typu: rdzawe *RW*, podtypu rdzawe typowe *RWt*) (Komisja V Genezy, Klasyfikacji i Kartografii Gleb PTG. 2011) oddalone były od zakładu, kolejno: profil I (poziom *A*, *Bv*, *C*) – ok. 0,8 km w kierunku zachodnio-północnym; profil II (poziom *A*, *ABv*, *Cl*, *C2*) – ok. 2 km na zachód; profil III (poziom *A*, *ABv*, *BvC*, *C*) – ok. 2,5 km od prawego brzegu Wisły w kierunku wschodnim. Profil kontrolny leśnej gleby rdzawej (poziom *A*, *ABv*, *BvC*, *C*), położony poza zasięgiem oddziaływania emisji, pobrano na siedlisku boru mieszanego świeżego (BMśw) w miejscowości Szumiąca w Borach Tucholskich.

Analizy chemiczne gleb

W powietrznie suchych próbkach glebowych o naruszonej strukturze, przygotowanych zgodnie z normą PN-ISO 11464 (1999), oznaczono wybrane właściwości fizykochemiczne: węgiel organiczny (C_{org}) za pomocą analizatora TOCN FORMACTS™ firmy Skalar – wyniki przeliczono na próchnicę, azot ogółem (N_{og}) metodą Kjeldahla (PN-ISO 11261, 2002), pH potencjometrycznie w 1M KCl (PN-ISO-10390, 1997), fosfor ogółem (P_{og}) metodą Mehta et al. (1954), fosfor przyswajalny (P_{E-R}) metodą Egnera-Riehma – DL (PN-R-04023, 1996), aktywność fosfatazy alkalicznej (AIP) [E.C. 3.1.3.1] i kwaśnej (AcP) [E.C. 3.1.3.2] według Tabatabai, Bremner (1969). Na podstawie uzyskanych wyników badań aktywności fosfatazy alkalicznej i kwaśnej obliczono enzymatyczny wskaźnik poziomu pH gleby (AIP/AcP) (Dick et al. 2000). Do oceny dostępności fosforu wykorzystano wskaźnik ruchliwości (*IM*), który wyraża procentowy udział fosforu przyswajalnego w jego całkowitej zawartości. Dystrybucję badanych pierwiastków w profilach glebowych opisano stosując wskaźnik dystrybucji (*DI*) (Kobierski et al. 2011) jako stosunek zawartości pierwiastka w poziomie solum do zawartości pierwiastka w skale macierzystej, gdzie: $DI < 1$ cha-

rakteryzuje brak antropogenicznego oddziaływania; $1 \leq DI \leq 3$ – oznacza umiarkowaną akumulację, $3 \leq DI \leq 6$ – znaczną akumulację, $DI > 6$ – bardzo wysoką akumulację.

W pracy przedstawiono średnie arytmetyczne uzyskanych wyników z trzech powtórzeń. Wyniki pod względem badanych cech poddano analizie korelacji prostej ($p < 0,05$), która określa stopień zależności pomiędzy poszczególnymi cechami. Analizę korelacji wykonano w programie Statistica 10.

3. Wyniki i dyskusja

Na podstawie przeprowadzonej analizy granulometrycznej stwierdzono, że były to gleby o składzie mechanicznym piasków luźnych i słabogliniastych (Polskie Towarzystwo Gleboznawcze. 2009). Zawartość frakcji ilowej ($\phi < 0,002$ mm) wahała się w przedziale 1–9% (tab. 1). Dominującą frakcją była frakcja piasku o średnicy od 0,05 do 2,0 mm. Kwasowość wymienna mieściła się w zakresie 4,09–5,41 jednostek pH, natomiast w punkcie kontrolnym 4,25–5,11 (tab. 1), co wskazuje na kwaśny i bardzo kwaśny odczyn gleby. Według Bielińskiej i in. (2009) zakwaszenie gleb w pobliżu zakładu związane było z długotrwałą emisją azotową. Zwiększona emisja azotu do gleb leśnych powoduje uwalnianie protonów H^+ , które nie jest równoważone ich wiązaniem podczas mineralizacji materiału roślinnego. Przyczynia się to do wtórnych skutków zakwaszenia gleb.

Zawartość węgla związków organicznych w badanych profilach glebowych, będących pod wpływem oddziaływania zakładu, kształtowała się w przedziale 0,48–19,7 g/kg, natomiast w glebie pobranej w Borach Tucholskich 0,63–16,2 g/kg. We wszystkich profilach stwierdzono więcej Corg w poziomach powierzchniowych, które charakteryzowały się średnią i dużą zawartością próchnicy (1,26–2,61%) (tab. 1). Według Mocka i Owczarzaka (2010) zawartość próchnicy w glebach Polski jest mała (w województwie kujawsko-pomorskim szacuje się ją na poziomie 1,85%). Zawartość azotu ogółem wynosiła od 0,05 do 1,25 g/kg. Wyliczony wskaźnik dystrybucji dla tego składnika pokarmowego ($DI > 6$) wskazuje na wyraźną tendencję do bardzo wysokiej akumulacji w poziomach powierzchniowych badanych profili glebowych (będących w pobliżu oddziaływania zakładu), co jest związane z wpływem antropogenicznym (tab. 3). W poziomie A (0–20 cm) profilu pobranego z miejsca kontrolnego wskaźnik dystrybucji wyniósł $DI=19$. Jednak głównym źródłem azotu w glebie kontrolnej mogły być liście drzew i obumarła roślinność, ulegające procesom mineralizacji, co wzbogaca ją w składniki odżywcze. Wartość stosunku węgla do azotu (C:N) była największa w poziomach powierzchniowych (10,96–12,63, profili II–IV) i zmniejszała się w głąb profilu glebowego. Na podstawie Siuty (1995) wartość stosunku C:N kształtująca się w zakresie 10:1 – 17:1 oznacza glebę słabo zdegradowaną. Jak podają Brogowski i Chojnicki (2013), materia organiczna dostająca się do gleb leśnych w zdecydowanej większości podlega procesowi mineralizacji, natomiast mniejsza jej część procesowi humifikacji, którego produktem jest próchnica. Według Kowalkowskiego i Kopron (2006)

wąski zakres wartości stosunku C:N wskazuje na nadmierną atmosferyczną depozycję azotu i siarki oraz pyłów dymnicowych bogatych w łatwo rozpuszczalne związki Ca, Mg, K, S. W poziomach powierzchniowych najmniejszą wartość C:N stwierdzono w glebie profilu I (9,37).

Zawartość fosforu ogółem w glebie określa tylko stopień jej zasobności i nie świadczy o możliwości pobierania tego pierwiastka przez rośliny. Zawartość P_{og} w profilach

glebowych objętych oddziaływaniem zakładu mieściła się w zakresie 0,250–0,380 g/kg (tab. 2), natomiast w odkrywcce kontrolnej zawartość była większa (0,308–0,412 g/kg). Wartość wskaźnika dystrybucji (DI) dla P_{og} wskazuje na jego pedogeniczne nagromadzenie.

Zawartość fosforu przyswajalnego dla roślin w warstwach powierzchniowych badanych profili kształtowała się w przedziale bardzo niskim, tj. 9,15–19,58 mg/kg (tab. 2). W po-

Tabela 1. Fizykochemiczne właściwości leśnej gleby rdzawej

Table 1. Physicochemical properties of a rusty soils

Nr profilu Profile No	Głębokość Depth cm	Poziom Horizon	C_{org} g/kg	Próchnica Humus %	N_{og} g/kg	pH KCl	C:N	Fracje / Fractions %			Symbol*
								0,05–2,0	0,002–0,05	<0,002	
I 0,8 km	0–15	A	7,31	1,26	0,78	4,46	9,37	87	12	1	ps
	15–72	Bv	4,09	0,71	0,41	4,99	10,0	90	9	1	ps
	72–100	C	0,72	0,12	0,12	4,09	6,00	97	2	1	pl
II 2 km	0–15	A	13,74	2,37	1,25	4,72	10,99	86	11	3	ps
	15–39	ABv	5,65	0,97	0,51	4,98	11,08	93	6	1	pl
	39–87	C1	0,38	0,07	0,05	4,97	7,60	84	12	4	ps
	87–100	C2	0,37	0,06	0,05	4,97	7,40	91	6	3	pl
III 2,5 km	0–4	A	15,1	2,61	1,20	4,39	12,63	87	6	7	ps
	4–18	ABv	9,05	1,56	0,75	4,93	12,07	97	2	1	pl
	18–60	Bv	3,09	0,53	0,31	5,17	9,97	95	3	2	pl
	60–150	C	0,40	0,07	0,05	5,41	8,00	97	2	1	pl
IV Kontrola Control	0–20	A	12,5	2,16	1,14	5,11	10,96	88	3	9	ps
	20–50	ABv	3,80	0,66	0,37	5,13	10,27	95	0	5	pl
	50–100	BvC	0,53	0,09	0,07	4,25	7,57	94	1	5	pl
	100–130	C	0,49	0,08	0,06	4,31	8,17	98	1	1	pl

*pl – piasek luźny / S – sand, ps – piasek słabogliniasty / S – sand

Tabela 2. Zawartość fosforu ogółem (P_{og}) i przyswajalnego (P_{E-R}), aktywność fosfatazy alkalicznej (AIP) i kwaśnej (AcP) oraz wskaźnik ruchliwości (IM) i enzymatyczny wskaźnik poziomu pH (AIP/AcP)

Table 2. The content of total (P_{og}) and available phosphorus (P_{E-R}), the activity of alkaline (AIP) and acid (AcP) phosphatase, mobility index (IM) and enzymatic soil pH index (AIP/AcP)

Nr Profilu Profile No	Głębokość Depth [cm]	Poziom Horizon	P_{og} g/kg	P_{E-R} mg/kg	IM %	AIP		AcP	AIP/AcP
						mM pNP/kg/h		mM pNP/kg/h	
I 0,8 km	0–15	A	0,281	9,156	3,25	1,445	12,87	0,11	
	15–72	Bv	0,315	10,51	3,33	0,647	3,882	0,17	
	72–100	C	0,259	6,233	2,40	0,310	0,670	0,46	
II 2 km	0–15	A	0,314	11,89	3,78	1,581	6,578	0,24	
	15–39	ABv	0,273	10,87	3,98	0,805	2,020	0,40	
	39–87	C1	0,320	9,16	2,86	0,453	0,748	0,61	
	87–100	C2	0,292	6,88	2,35	0,256	0,498	0,51	
III 2,5 km	0–4	A	0,250	19,58	7,83	2,243	6,463	0,35	
	4–18	ABv	0,258	14,73	5,71	0,913	1,783	0,51	
	18–60	Bv	0,380	12,45	3,27	0,446	1,610	0,28	
	60–150	C	0,268	7,239	2,70	0,223	0,546	0,41	
IV Kontrola Control	0–20	A	0,412	19,44	4,72	1,438	7,131	0,20	
	20–50	ABv	0,308	15,41	5,00	0,719	2,308	0,31	
	50–100	BvC	0,316	15,39	4,87	0,561	1,905	0,29	
	100–130	C	0,321	8,53	2,65	0,179	0,776	0,23	

ziomie 0–20 cm pobranym w Borach Tucholskich zawartość ta wynosiła 19,44 mg/kg, podobnie jak w punkcie III oddalonym o 2,5 km od emitora. Za krytyczną wartość dla roślin można uznać zawartość przyswajalnego fosforu około 30 mg/kg gleby. Najmniejszą akumulację P_{E-R} (6,233–10,51 mg/kg) stwierdzono w profilu usytuowanym najbliżej Zakładów Azotowych Anwil, było to związane z bardzo kwaśnym odczynem gleby, gdyż pierwiastek ten jest szczególnie wrażliwy na jego zmiany. Przy niskim pH część fosforu tworzy trudno rozpuszczalne związki z jonami Fe, Al i Mn, powodując wyłączenie tego pierwiastka z obiegu biologicznego. Jednocześnie przy braku nawożenia, niska zawartość fosforu przyswajalnego jest intensywnie pobierana przez rośliny, przez co w glebie pozostają niewielkie ilości P_{E-R} . Do oceny dostępności fosforu wykorzystano wskaźnik ruchliwości (*IM*). Najmniejsze wartości *IM* uzyskano w glebie profilu I (3,25–2,40), co wiązało się z małą zawartością P_{E-R} , potwierdzone analizą korelacji ($r=0,91$; $p<0,05$), natomiast w profilu III wartość *IM* była największa (2,7–7,82).

Wartość wskaźnika dystrybucji (*DI*) fosforu przyswajalnego w glebie profilu I mieściła się w zakresie od 1,469 do 1,686, profilu II od 1,332 do 1,728, profilu III od 1,721 do 2,705, natomiast profilu pobranego z Borów Tucholskich w zakresie 1,805–2,280 (tab. 3), co wskazuje na jego umiarkowaną akumulację.

Zawartość fosforu przyswajalnego wyraźnie malała w głąb każdego z badanych profili glebowych, co należy wiązać z niewielką mobilnością fosforu w glebie (Miletic et al. 2012). Jak wykazały badania Łabaz i Bogacz (2011) ujemna korelacja zawartości P_2O_5 z głębokością pobierania próbek glebowych ($r=-0,52$) również wskazała na niski stopień wymywania tego pierwiastka do głębszych warstw gleby.

Testy enzymatyczne pozwalają na ocenę zarówno wpływu czynników naturalnych, jak i antropopresji na funkcjonowanie ekosystemów (Olszowska 2009; Bartkowiak, Lemanowicz 2014; Januszek et al. 2014). Aktywność fosfatazy alkalicznej i kwaśnej zmieniała się w zależności od oddalenia badanych

profilu od emitora. W profilu glebowym pobranym w odległości ok. 0,8 m od zakładu stwierdzono inhibicję aktywności fosfatazy alkalicznej (0,310–1,445 mM pNP/kg/h), natomiast aktywność fosfatazy kwaśnej była najwyższa (0,670–12,87 mM pNP/kg/h) (tab. 3). Miało to związek z bardzo kwaśnym odczynem gleby. Wyższa aktywność fosfatazy kwaśnej wynika z faktu, że fosfomonoestery są enzymami najbardziej wrażliwymi na zmiany odczynu gleby, optimum pH dla aktywności fosfatazy alkalicznej wynosi 9,0–11,0, a dla fosfatazy kwaśnej 4,0–6,5 (Wittman et al. 2004; Lemanowicz 2013). Aktywność AIP w glebie kontrolnej kształtowała się w zakresie 0,179–1,438 mM pNP/kg/h, kwaśnej 0,776–7,131 mM pNP/kg/h. Wysoki potencjał fosforolityczny gleb w uprawach sosnowych wykazali wcześniej Bielińska i in. (2009). Badania Mocek-Płociniak (2009) również potwierdziły zależność między aktywnością enzymów (dehydrogenazą, fosfatazą, ureazą i proteazą) a odległością od Huty Miedzi w Legnicy. Wysoka inaktywacja enzymatyczna gleb w punktach leżących w pobliżu Huty Miedzi została połączona z największym zanieczyszczeniem środowiska metalami ciężkimi. Korzystne zmiany badanych parametrów gleby (C_{org} , P_{E-R} , AIP) wraz ze wzrostem odległości od Zakładów Azotowych są przejawem zdolności gleby do samoregulacji. Jednocześnie należy podkreślić, że badane profile glebowe zlokalizowane były w różnych kierunkach od emitora, dlatego intensywność presji antropogenicznej mogła być związana z „różą wiatrów” (Bielińska, Ligęza 2010).

Aktywność fosfomonoesteraz zmniejszała się wraz z głębokością profili glebowych. Tendencja ta ma związek z przestrzennym rozmieszczeniem próchnicy, jak również drobnoustrojów glebowych oraz malejącej ilości substratów węglowych dostępnych zarówno dla mikroorganizmów, jak i enzymów (Januszek et al. 2006; Kizilkaya, Dengiz 2010), co potwierdzają wyniki zawartości C_{org} i próchnicy (Olszowska 2011; Brogowski, Chojnicki 2013).

Dick i in. (2000) wykorzystywali pomiar aktywności fosfataz do wyznaczania optymalnego odczynu gleby, gdyż

Tabela 3. Wartości wskaźnika rozmieszczenia (*DI*)

Table 3. Distribution index value (*DI*)

Nr profilu Profile no	Głębokość Depth [cm]	Poziom Horizon	C_{org}	N_{og}	P_{og}	P_{E-R}
I 0,8 km	0–15	A	10,1	6,50	1,085	1,469
	15–72	Bv	5,68	3,41	1,216	1,686
II 2 km	0–15	A	37,1	25,0	1,075	1,728
	15–39	ABv	15,2	10,2	0,935	1,580
	39–87	C1	1,02	1,00	1,096	1,332
III 2,5 km	0–4	A	37,9	24,0	0,933	2,705
	4–18	ABv	22,6	15,0	0,963	2,036
	18–60	Bv	7,72	6,20	1,418	1,721
IV Kontrola Control	0–20	A	25,5	19,0	1,283	2,280
	20–50	ABv	7,75	6,16	0,960	1,807
	50–100	BvC	1,08	1,16	0,984	1,805

Oznaczenia jak w tab. 2 / Symbols as in Table 2

stosunek aktywności fosfatazy zasadowej do kwaśnej (enzymatyczny wskaźnik poziomu pH) okazał się czułym wskaźnikiem zmian pH w glebie. Wartości stosunku AIP/AcP w glebach profili położonych w zasięgu oddziaływania zakładu mieściła się w zakresie 0,11–0,61 (tab. 2.). Według Dicka i in. (2000) wartość stosunku AIP/AcP niższa od 0,5 świadczy o kwaśnym odczynie gleby. Potwierdziły to badania potencjometryczne pH gleby w 1 M KCl (tab. 1). Najniższe wartości AIP/AcP uzyskano w warstwach powierzchniowych badanych profili (0,11–0,35), które były najbardziej poddane działaniu emitora. Enzymatyczny wskaźnik poziomu pH może być wykorzystywany do określania zmian zachodzących w glebie (Dick et al. 2000; Lemanowicz 2013; Bartkowiak, Lemanowicz 2014).

Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej uzyskano korelację prawie pełną dla związku między zawartością węgla związków organicznych a aktywnością fosfatazy alkalicznej ($r=0,94$; $p<0,05$) oraz wysoką korelację między C_{org} i aktywnością kwaśnej fosfatazy ($r=0,67$; $p<0,05$) (tab. 4). Aktywność enzymatyczna gleby zależy bezpośrednio od zawartości substancji organicznych (An et al. 2008; Olszowska 2011).

Tabela 4. Wartość współczynników korelacji ($n=30$)
Table 4. Person's correlation coefficients ($n=30$)

Parametry Parameters	C_{org}	N_{og}	C:N	P_{E-R}	IM	AIP	AcP
C_{org}	-	0,99	0,84	0,68	0,69	0,94	0,67
N_{og}		-	0,81	0,64	0,63	0,93	0,73
C:N			-	0,72	0,75	0,74	n.i. / n.s.
P_{E-R}				-	0,91	0,67	n.i. / n.s.
IM					-	0,73	n.i. / n.s.
AIP						-	0,78
AcP							-

Poziom istotności $p<0,05$ / Significance level $p<0,05$; n.i. – nieistotne / n.s. – not significant

Oznaczenia jak w tab. 2 / Symbols as in Table 2

Wysokie wartości współczynników korelacji pomiędzy badanymi enzymami a zawartością C_{org} i N_{og} wskazują na istotne znaczenie tych enzymów w przemianach składników materii organicznej badanych gleb leśnych (Koper et al. 2008). Podobne wyniki uzyskali wcześniej Januszek i in. (2006). Natomiast badania Bielińskiej i in. (2010) wykazały ściśle dodatnie korelacje pomiędzy aktywnością enzymatyczną (dehydrogenaz, fosfataz i proteaz) a zawartością $N-NH_4^+$ i $N-NO_3^-$. Sugeruje to, że badany ekosystem włączył do biologicznego obiegu związku azotu docierające z atmosfery. Uzyskano silną zależność pomiędzy zawartością fosforu przyswajalnego w glebie a aktywnością fosfatazy alkalicznej ($r=0,67$; $p<0,05$), co sugeruje, że enzym ten był odpowiednim parametrem charakteryzującym analizowane gleby pod względem zawartości P_{E-R} , w przeciwieństwie do aktywności fosfatazy kwaśnej. Powszechnie obserwowana jest liniowa

zależność między aktywnością fosfataz kwaśnych a ilością uwalnianych do roztworu glebowego nieorganicznych form fosforu (Nannipieri et al. 2011).

Wykazano znaczną dodatnią korelację ($r=0,68$; $p<0,05$) pomiędzy zawartością fosforu przyswajalnego a zawartością C_{org} . Większa zawartość węgla związków organicznych zwykle powoduje zwiększenie aktywności biologicznej gleby, co przyspiesza proces mineralizacji składników pokarmowych w glebie.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Długoletnia emisja związków azotowych spowodowała wzrost zakwaszenia gleby, zmniejszenie zawartości próchnicy, a tym samym zmniejszenie zawartości fosforu przyswajalnego.

2. Wartości wskaźnika dystrybucji fosforu w glebie wskazują na jego umiarkowaną akumulację niezwiązaną z wpływem antropopresji. Natomiast nagromadzenie azotu było skutkiem działalności antropogenicznej.

3. Zaobserwowano stymulację aktywności fosfatazy alkalicznej w glebie w miarę oddalania się od Zakładów Azotowych, czemu towarzyszyły korzystne zmiany zawartości węgla związków organicznych, próchnicy i fosforu przyswajalnego.

4. Badane parametry gleb leśnych były zróżnicowane w zależności od odległości od emitora. Zawartość fosforu ogółem i jego przyswajalnej formy oraz aktywność fosfatazy alkalicznej wzrastała wraz z odległością od zakładu. Natomiast aktywność fosfatazy kwaśnej malała.

Konflikt interesów

Autor deklaruje brak potencjalnych konfliktów.

Podziękowania i źródła finansowania

Praca została sfinansowana ze środków na badania statutowe UTP, WRiB, Zakład Biochemii, Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb – nr 46/2014.

Literatura

- An S., Zheng F., Pelts S., Hamer U., Makeschin F. 2008. Soil quality degradation processes along a deforestation chronosequence in the Ziwouling area, China. *Catena* 75: 248–256. DOI:10.1016/j.catena.2008.07.003.
- Bartkowiak A., Lemanowicz A. 2014. Application of biochemical tests to evaluate the pollution of the Unislaw Basin soils with heavy metals. *International Journal of Environmental Research* 8(1): 93–100.
- Bielińska E.J., Węgorzek T., Mocek A., Puchała A. 2009. Wpływ ryzofery na aktywność enzymatyczną gleb w uprawie regeneracyjnej sosny zwyczajnej w zasięgu długoletniej emisji azotowej, w: Tereny zdegradowane i rekultywowane – możliwości ich za-

- gospodarowania (red. S. Stankowski, K. Pacewicz) P.P.H. Zapol Dmochowski, Sobczyk Sp. J., Szczecin, 25–34.
- Bielińska E. J., Ligęza S. 2010. Biochemical properties of selected soils in the area of Puławy forest district. *Ecological Chemistry and Engineering A* 17 (6): 567–574.
- Bielińska E.J., Ligęza S., Kawecka-Radomska M. 2010. Wpływ długoterminowej emisji azotowej na aktywność enzymatyczną gleb uprawnych. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 556: 795–802.
- Brogowki Z., Chojnicki J. 2013. Rozmieszczenie materii organicznej i azotu we frakcjach granulometrycznych poziomów genetycznych gleby brunatnej wylugowanej Lasu Kabackiego. *Sylwan* 157(6): 470–480.
- Dick W.A., Cheng L., Wang P. 2000. Soil acid alkaline phosphatase activity as pH adjustment indicators. *Soil Biology Biochemistry* 32: 1915–1919. DOI: 10.1016/S0038-0717(00)00166-8.
- Hinojosa M.B., Carreira J.A., Rodriguez-Maroto J.M., Garcia-Ruiz R. 2008. Effects of pyrite pollution on soil enzyme activities: ecological dose-response model. *Science Total Environmental* 25: 89–99. DOI:10.1016/j.scitotenv.2008.02.014.
- Kizilkaya R., Dengiz O. 2010. Variation of land use and land cover effects on some soil physico-chemical characteristics and soil enzyme activity. *Zemdirbyste-Agriculture* 97(2): 15–24.
- Kobierski M., Staszak E., Kondratowicz-Maciejewska K., Ruszkowska A. 2011. Wpływ rodzaju użytkowania gleb na zawartość metali ciężkich i ich dystrybucję w profilach gleb rdzawych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 49: 163–177.
- Komisja V Genezy, Klasyfikacji i Kartografii Gleb PTG. 2011. Systematyka Gleb Polski. *Roczniki Gleboznawcze* 62(3): 71–142.
- Koper J., Piotrowska A., Siwik-Ziomek A. 2008. Dehydrogenase and invertase activities in a rusty soil in the neighbourhood of the Włocławek nitrogen plant „Anwil”. *Proceedings of ECOpole* 2(1): 197–202.
- Kowalkowski A., Kopron H., 2006. Dynamika ekochemicznych właściwości gleb w regeneracyjnej uprawie sosnowej. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego* 7: 73–85.
- Kucharski J. Wiczorek K., Wyszowska J. 2011. Changes in the enzymatic activity in sandy loam soil exposed to zinc pressure. *Journal of Elementology* 16(4): 577–589.
- Januszek K., Lasota J., Fiślak A. 2006. The evaluation of quality of soils of the Carpathian lime tree forest and beech forests on the basis of some chemical and biochemical properties. *Acta Scientiarum Polonorum seria Silvarum Colendarum Ratio et Industria Lignaria* 5(2): 71–87.
- Januszek K., Stępniewska H., Błońska E., Molicka J., Kozieł K., Gdula A., Wójs A. 2014. Wpływ siarczanu glinu na wybrane właściwości gleby oraz na wydajność i jakość sadzonek sosny zwyczajnej w leśnej szkółce gruntowej. *Leśne Prace Badawcze* 75(2): 127–138. DOI:10.2478/frp-2014-0012.
- Lemanowicz J. 2013. Mineral fertilization as a factor determining selected sorption properties of soil against the activity of phosphatases. *Plant Soil Environment* 59(10): 439–445.
- Łabaz B., Bogacz A. 2011. Zawartość wybranych metali ciężkich oraz zasobność gleb podstawowych występujących na terenie Obniżenia Milicko-Głogowskiego. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 49: 256–267.
- Mehta N.C., Legg J.O., Goring C.A., Black C.A. 1954. Determination of organic phosphorus in soils. *Soil Science Society America Proceedings* 44: 443–449. DOI: 10.2136/sssaj1954.03615995001800040023x.
- Miletić Z., Knežević M., Stajić S., Košanin O., Đorđević I. 2012. Effect of European Black Alder monocultures on the characteristics of reclaimed mine soil. *International Journal Environmental Research* 6: 703–710.
- Mocek-Płóćiniak A. 2009. Effect of mineral xenobiotics on the enzymatic activity of anthropogenically changed soils. *Polish Journal Environmental Studies* 18(3): 421–427.
- Mocek A., Owczarzak W. 2010. Gleba jako naturalne środowisko przyrodnicze. *Nauka Przyroda Technologie* 4, 6, #85.
- Nannipieri P., Giagnoni L., Landi L., Renella G. 2011. Role of phosphatase enzymes in soil. *Soil Biology* 26: 215–243.
- Olszowska G. 2009. Ocena aktywności biochemicznej gleb leśnych w różnych typach siedliskowych terenów górskich. *Leśne Prace Badawcze* 70(4): 383–394. DOI: 10.2478/v10111-009-0036-8.
- Olszowska G. 2011. Zmienność biochemiczna gleb siedlisk leśnych na granicy zasięgu buka zwyczajnego *Fagus sylvatica* L. w Polsce. *Leśne Prace Badawcze* 72(4): 321–328. DOI: 10.2478/v10111-011-0032-7.
- PN-R-04023. 1996. Analiza chemiczno-rolnicza gleby – Oznaczenie zawartości przyswajalnego fosforu w glebach mineralnych. Warszawa. Polski Komitet Normalizacji.
- PN-ISO-10390. 1997. Oznaczenie pH gleby.
- PN-ISO 11464. 1999. Jakość gleby – Wstępne przygotowanie próbek do badań fizyczno-chemicznych.
- PN-ISO 11261. 2002. Jakość gleby – Oznaczenie azotu ogólnego - Zmodyfikowana metoda Kjeldahla.
- Polskie Towarzystwo Gleboznawcze 2009. Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych – PTG 2008. *Roczniki Gleboznawcze* 60(2): 5–16.
- Shang Z.C., Zhang L.L., Wu Z.J., Gong P., Li D.P., Zhu P., Gao H.J. 2012. The activity and kinetic parameters of oxidoreductases in phaeozem in response to long-term fertilizer management. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 12(3): 605–615.
- Siuta J. 1995. Gleba, diagnozowanie stanu i zagrożenia. IOŚ, Warszawa, 12–22.
- Tabatabai M.A., Bremner J.M. 1969. Use of p-nitrophenol phosphate for assay of soil phosphatase activity. *Soil Biology Biochemistry* 1: 301–307. DOI:10.1016/0038-0717(69)90012-1.
- Telesiński A., Smolik B., Grabczyńska E. 2010. Formation of adenylate energy charge (AEC) versus the fluorine content in forest soil in the area Affected by emission from Police Chemical Plant. *Journal of Elementology* 15(20): 355–362.
- Wittmann Ch., Kähkönen M.A., Ilvesniemi H., Kurola J., Salkinaja-Salonen M.S. 2004. Areal activities and stratification of hydrolytic enzymes involved in the biochemical cycles of carbon, nitrogen, sulphur and phosphorus in podsolized boreal forest soils. *Soil Biology Biochemistry* 36: 425–433. DOI:10.1016/j.soilbio.2003.10.019.