

KATARZYNA BOROWSKA¹, JAN KOPER¹, HALINA DĄBKOWSKA-NASKRĘT²

ZAWARTOŚĆ SELENU W WYBRANYCH TYPAH GLEB POMORZA I KUJAW NA TLE AKTYWNOŚCI PEROKSYDAZ*

THE SELENIUM CONTENT IN SELECTED SOIL TYPES OF POMORZE AND KUJAWY REGION IN RELATION TO PEROXIDASES ACTIVITY

¹Katedra Biochemii i ²Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb,
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy

Abstract: The aim of this research was to determine the total selenium content and peroxidases activity in mineral soils, Fluvisols and Histosols of Pomorze and Kujawy region. Total selenium content was determined using the method of Watkinson and peroxidases activity according to Zwiaginцев method. Total Se content in mineral soils was in the range of 0.035–0.332 mg·kg⁻¹ (mean 0.138 mg·kg⁻¹) and was significantly positively correlated with C_{org} content. In Histosols, total Se content was 0.143–0.846 mg·kg⁻¹ and also was highly correlated with C_{org} content. In Histosols, a correlation between soil peroxidases activity and C_{org} content was observed. In Fluvisols, Se content was in the range of 0.202–0.424 mg·kg⁻¹ and was highly correlated with C_{org} and peroxidases activity. Peroxidases activity in Fluvisols was correlated with C_{org} content.

Słowa kluczowe: selen, peroksydazy, gleby mineralne, gleby organiczne i mineralno-organiczne, mady.

Key words: selenium, peroxidases, mineral soils, Histosols, Fluvisols.

WSTĘP

Zainteresowanie występowaniem selenu w glebach i roślinach jest spowodowane istotną rolą, jaką pełni ten pierwiastek w żywieniu ludzi i zwierząt. W metabolizmie człowieka i zwierząt, selen wchodzący w skład peroksydazy glutationowej ma zdolność redukcji nadtlenu wodoru i nadtlenu organicznych i w ten sposób chroni komórkę przed ich szkodliwym działaniem [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Występowanie selenu w glebach niektórych rejonów jest przedmiotem badań zarówno ze względu na jego niedobory, jak i toksyczność tego pierwiastka dla ludzi i zwierząt. Na obszarach o klimacie umiarkowanym, z dużą ilością opadów i przewadze gleb kwaśnych mogą występować niedobory selenu. Dlatego w warunkach klimatycznych Polski można się spotkać z problemami zdrowotnymi spowodowanymi niedoborem tego mikroelementu [Badora 2000]. Aktywność peroksydaz

*Badania zrealizowano w ramach grantu KBN PB 0879.

wykorzystywana jest jako wskaźnik aktywności metabolicznej podczas wzrostu roślin, gdyż enzym ten uczestniczy w budowie ściany komórkowej przez udział w procesie tworzenia ligniny i połączeń między białkami ściany komórkowej, w ochronie tkanek przed zniszczeniem i infekcją przez mikroorganizmy patogenne, a także w leczeniu zranień i w oksydacji kwasu indoliloctowego [Regalado i in. 2004]. Peroksydazy katalizują również oksydacyjne usieciwienie i polimeryzację niektórych związków organicznych dzięki obecności nadtlenu wodoru i innych nadtlenczków. Wielu autorów wskazuje na silny wpływ selenu na oksydoreduktazy, takie jak katalaza, peroksydaza glutationowa i dysmutaza ponadtlenkowa w organizmach zwierzęcych, a niewiele badań dotyczy udziału selenu w procesach biochemicznych zachodzących w glebie i roślinach [Nowak i in. 2004]. Celem badań było oszacowanie stanu zasobności w selen wybranych typów i podtypów gleb regionu Pomorza i Kujaw oraz określenie relacji pomiędzy zawartością selenu w tych glebach a aktywnością peroksydaz.

MATERIAŁ I METODY

Badaniami objęto gleby mineralne (30 profilów), organiczno-mineralne i organiczne (15 profilów) oraz aluwialne (6 profilów) regionu Kujaw i Pomorza. Próbkę glebową pobrano w 2001 roku z dwóch głębokości: 0–20 cm (a) i 20–40 cm (b), a następnie wysuszono i przesiano przez sito o oczkach 1 mm. Określono również typologię gleb (patrz tabela). Zawartość selenu ogółem oznaczono metodą Watkinsona [1966] przy użyciu spektrofotometrycznej F-2000 firmy Hitachi. Glebę mineralizowano w mieszaninie stężonego kwasu azotowego i wody utlenionej w piecu mikrofalowym. W tych warunkach selen organiczny przechodził w postać selenianu (VI), który redukowano do selenianu (IV) przez dodanie HCl. Selenian (IV) w reakcji z 2,3-diaminonaftalenem tworzył kompleksowy związek 4,5-benzopiazoselenol, który po wyekstrahowaniu do cykloheksanu oznaczono fluorymetrycznie. Aktywność peroksydaz [EC 1.11.1.7] oznaczono kolorymetrycznie metodą Zwiagincewa [1980] polegającą na inkubacji gleby z roztworem pirogallolu oraz nadtlenczkem wodoru. Ekstynkcję powstałej purpurogalliny zmierzono za pomocą spektrofotometru Marcel PRO. Wyniki wyrażono w mg purpurogalliny na 1 g i 1 godz. Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach. Dla oznaczenia podstawowych właściwości gleb zastosowano metody rutynowe: pH oznaczono metodą potencjometryczną; węgiel organiczny metodą Tiurina oraz skład granulometryczny metodą Bouyocosse'a-Cassagrande'a. W celu znalezienia związków pomiędzy badanymi cechami przeprowadzono analizę korelacji liniowej za pomocą pakietu statystycznego Statistica.

WYNIKI I DYSKUSJA

Na podstawie analizy składu granulometrycznego stwierdzono, że badane gleby mineralne wytworzyły się z piasku gliniastego, pyłu piaszczystego, gliny piaszczystej, gliny pylastej i gliny lekkiej. Należą one do gleb, w których pH w H₂O wahało się w granicach od 5,5 do 8,1, a w 1 M KCl od 5,0 do 7,7 (tab. 1). Gleby organiczne i mineralno-organiczne odznaczają się pewnym różnicowaniem: pH w H₂O wahało się w zakresie od 5,9 do 7,6, a w 1 M KCl od 5,3 do 7,4, przy czym najniższe wartości pH stwierdzono w glebie murszastej. Badane gleby mineralne różniły się znacząco zawartością węgla organicznego, która mieściła się w zakresie 10,1–19,3 g·kg⁻¹ w czarnych ziemiach, 5,4–9,8 g·kg⁻¹ w glebach brunatnych i 3,1–11,0 g·kg⁻¹ w glebach płowych. Najwyższe

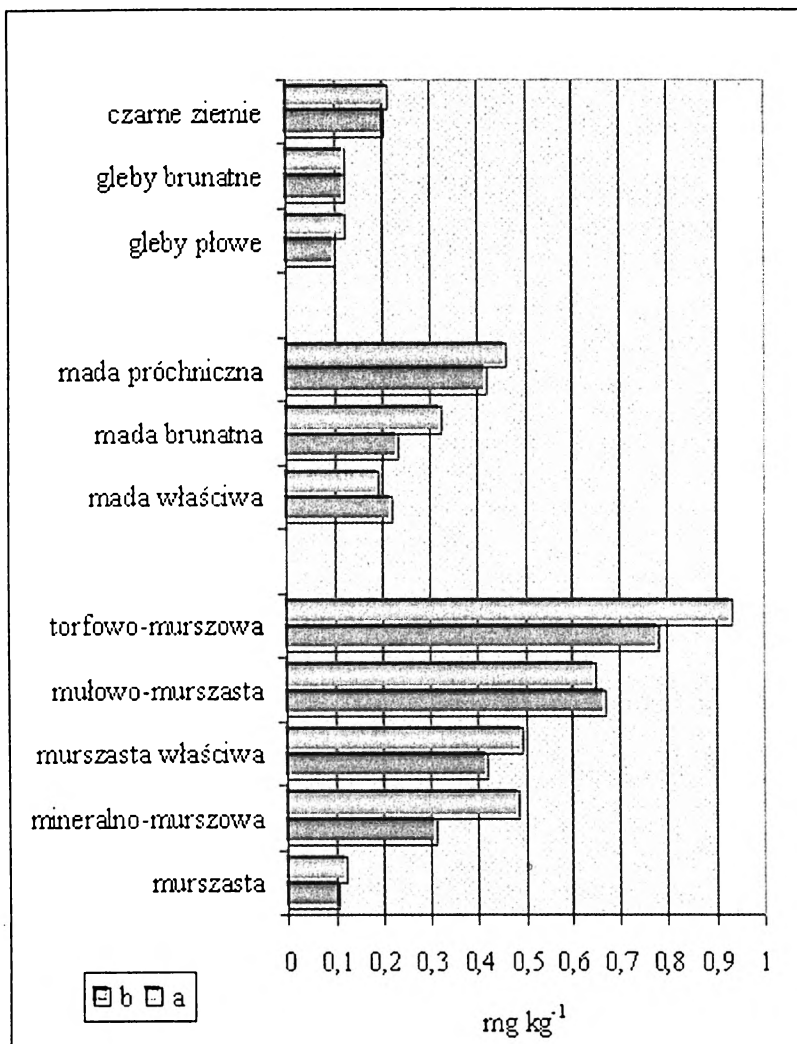
TABELA 1. Podstawowe właściwości badanych gleb
TABLE 1. General properties of soils studied (mean values)

Nazwa gleby Soil studied	n	Głębokość* Depth*	C org	pH w/in		% frakcji o śred. [mm] Percentage of soil fraction with dia [mm]	
			[g · kg ⁻¹]	H ₂ O	KCl	<0,02	<0,002
Gleby mineralne – Mineral soils							
Czarne ziemie	9	a	14,8	6,3-7,9	5,6-7,5	21	9,4
		b	13	6,3-8,1	5,5-7,6	22	9,7
Gleby brunatne	6	a	8,4	5,5-7,9	5,1-7,3	24,2	10,2
		b	7,0	6,0-7,9	5,5-7,6	24,2	8,8
Gleby płowe	15	a	7,6	6,4-8,0	5,0-7,7	14,8	5,4
		b	6,3	5,8-8,1	5,0-7,8	16,1	5,7
Gleby organiczne i mineralno-organiczne – Histosols							
Torfowo-murszowa	4	a	499,6	5,8-7,5	5,6-7,3	–	–
		b	638,5	5,9-7,5	5,7-7,3	–	–
Mułowo-murszowa	3	a	200,3	7,5-7,6	7,3-7,4	–	–
		b	256,1	7,1-7,2	7,0-7,1	–	–
Murszasta właściwa	3	a	209,2	7,3-7,4	7,2-7,3	–	–
		b	164,0	7,2-7,3	7,1-7,2	–	–
Mineralno-murszowa	3	a	243,8	7,4-7,5	7,2-7,3	–	–
		b	303,7	7,4-7,5	7,2-7,3	–	–
Murszasta	2	a	30,6	5,9-6,0	5,3-5,4	7	4
		b	5,8	6,5-6,6	6,1-6,2	2	0
Mady – Fluvisols							
Mada próchniczna	2	a	21,4	7,3-7,4	7,0-7,1	40	18
		b	22,0	7,2-7,3	6,9-7,0	40	17
Mada brunatna	2	a	13,8	7,3-7,4	7,1-7,2	25	12
		b	10,1	7,3-7,4	7,1-7,2	22	11
Mada właściwa	2	a	16,6	7,1-7,5	7,0-7,4	14,5	7,5
		b	8,8	7,5-7,6	7,3-7,4	15	7,5

*Głębokość pobrania próbek – Depth of sampling: a –20 cm, b –20–40 cm; n – liczba próbek – sample number

zawartości C_{org} stwierdzono w próbkach gleby torfowo-murszowej, mineralno-murszowej, mułowo-murszastej oraz murszastej właściwej, natomiast najniższą zawartość C_{org} stwierdzono w glebie murszastej 18,2 g·kg⁻¹. Wśród mad najbardziej zasobną w C_{org} była mada próchniczna, a następnie mada właściwa i brunatna.

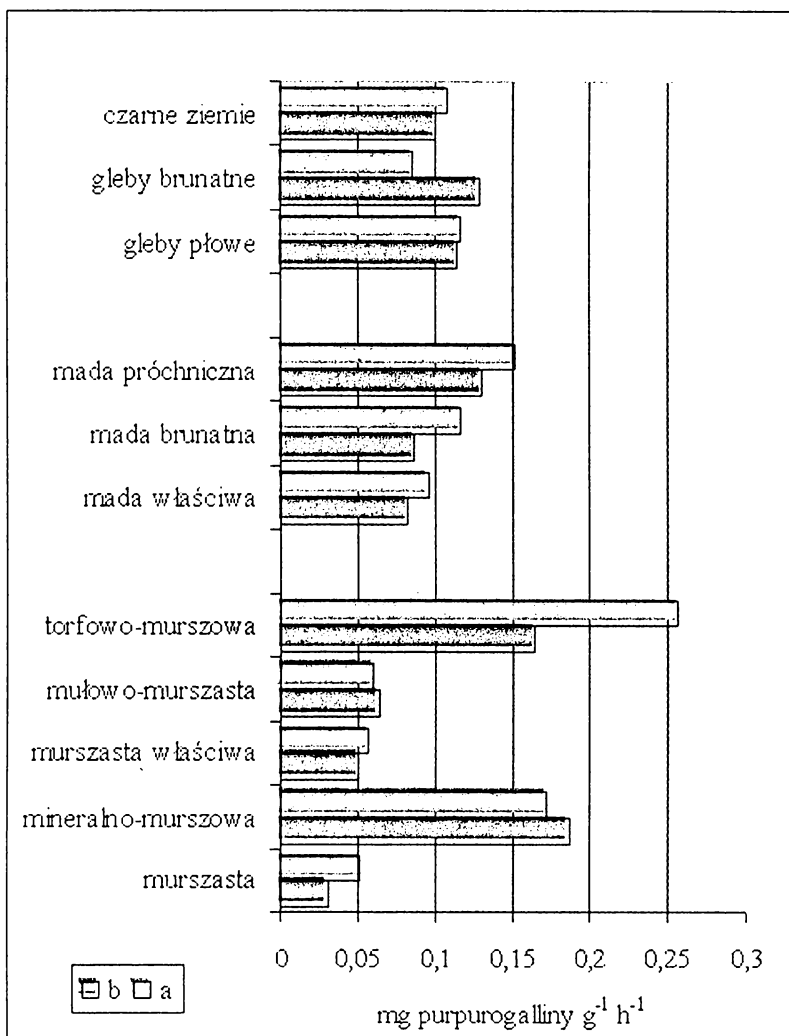
Średnia zawartość selenu ogółem w czarnych ziemiach wynosiła 0,212 mg·kg⁻¹ w próbkach z głębokości 0–20 cm i 0,203 mg·kg⁻¹ w próbkach z głębokości 20–40 cm (rys.1). Średnie zawartości tego pierwiastka w glebach brunatnych i płowych były niższe niż zawartość selenu w czarnych ziemiach. Na ogół wyższą zawartość selenu zaobserwowano w próbkach gleby pobranych z głębokości 0–20 cm. Zawartość selenu ogółem



RYSUNEK 1. Zawartość selenu ogółem (średnia arytmetyczna z n pomiarów) w wybranych typach gleb regionu Pomorza i Kujaw
 FIGURE 1. The total selenium content (arithmetical mean of n values) in selected soil types of Pomorze and Kujawy Region

w badanych glebach mineralnych była wysoce skorelowana¹ z zawartością węgla organicznego (0,88*) oraz kwasowością czynną (0,58*) i wymienną (0,57*). Zawartość selenu ogółem w badanych glebach mineralnych (0,138 mg·kg⁻¹) regionu Kujaw i Pomorza była niższa od średniej zawartości tego pierwiastka w przy powierzchniowych poziomach gleb uprawnych Polski (0,27 mg·kg⁻¹) [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Podobne zawartości selenu w glebach Pomorza i Kujaw wykazały badania wcześniejsze [Cieśla i

¹W nawiasach podano wartości współczynników, gdyż nie zamieszczono zestawienia tabelarycznego.



RYSUNEK 2. Aktywność peroksydaz (średnia arytmetyczna z n pomiarów) w wybranych typach gleb regionu Pomorza i Kujaw

FIGURE 2. Peroxidases activity (arithmetical mean of n values) of selected soil types of Pomorze and Kujawy Region

in.1994; Borowska, Koper 2007], według których zawartość Se ogółem w czarnych ziemiach, glebach brunatnych i płowych mieściła się w zakresie 0,1–0,2 mg·kg⁻¹. Wielu autorów [Lévesque 1977; Hamdy, Gissel-Nielsen 1976; Piotrowska 1984] wskazuje na silne wiązanie tego pierwiastka przez koloidy organiczne wnioskując na podstawie kumulacji selenu w poziomach powierzchniowych różnych gleb mineralnych bogatych w związki humusowe. Zawartość selenu ogółem w glebach o wysokiej zawartości węgla organicznego (gleby organiczne i mineralno-organiczne) znacznie przewyższała zawartość tego

pierwiastka w glebach aluwialnych (rys.1). Badane gleby należące do gleb organicznych i mineralno-organicznych można uszeregować następująco pod względem zawartości selenu ogółem: gleba torfowo-murszowa ($0,846 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > gleba mułowo-murszasta ($0,652 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > gleba mineralno-murszowa ($0,497 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > gleba murszasta właściwa ($0,470 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > gleba murszasta ($0,143 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Na ogół wyższą zawartość selenu ogółem stwierdzono w próbkach pobranych z głębokości 20–40 cm w porównaniu z próbkami z głębokości 0–20 cm. W badanych glebach aluwialnych, zawartość selenu ogółem kształtowała się następująco: mada próchniczna ($0,424 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > mada brunatna ($0,264 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > mada właściwa ($0,202 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (średnio dla obu głębokości pobrania próbek glebowych). Analiza statystyczna wykazała istotną korelację między zawartością selenu ogółem a odczynem gleb w wodzie ($0,31^*$) i 1 M KCl ($0,31^*$) oraz wysoce istotną korelację pomiędzy zawartością selenu ogółem a zawartością węgla organicznego ($0,81^*$).

We wcześniejszych badaniach dotyczących gleb o wysokiej zawartości C_{org} [Borowska i in. 1994; Borowska, Łyszczarz 1996] stwierdzono, że średnia zawartość selenu ogółem w poziomach nadkładowych gleb leśnych byłego województwa bydgoskiego wynosiła $0,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a w glebach torfowych $0,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Wyższą zawartość selenu, w porównaniu z glebami organicznymi i mineralno-organicznymi Pomorza i Kujaw, oznaczono w poziomach próchnicy nadkładowej gleb leśnych Szwecji ($0,148\text{--}2,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), a jego rozmieszczenie zależało od wielkości opadów oraz odległości od morza [Johnsson 1989]. Natomiast w glebach aluwialnych Japonii zawartość selenu ogółem była zbliżona do wyników uzyskanych w przeprowadzonych badaniach i występowała w przedziale od $0,170$ do $0,273 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [Kang i in. 1991].

Aktywność peroksydaz w badanych glebach mineralnych występowała na zbliżonym poziomie (rys. 2). Nieco wyższą aktywność tego enzymu określono w próbkach pobranych z głębokości 20–40 cm badanych gleb brunatnych. Analiza statystyczna nie potwierdziła jednak zależności pomiędzy aktywnością peroksydaz a podstawowymi właściwościami badanych gleb mineralnych. W glebach organicznych oraz mineralno-organicznych aktywność peroksydaz występowała w przedziale $0,031 \text{ mg}$ purpurogalliny na 1 g i na 1 godz. w glebie murszastej do $0,256 \text{ mg}$ purpurogalliny na 1 g i na 1 godz. w glebie torfowo-murszowej i była istotnie skorelowana z zawartością węgla organicznego ($0,69^*$). W glebach aluwialnych, w których aktywność peroksydaz mieściła się w przedziale $0,082\text{--}0,152 \text{ mg}$ purpurogalliny na 1 g i na 1 godz. , stwierdzono wysoce istotne zależności pomiędzy aktywnością enzymatyczną a zawartością węgla organicznego ($0,090^*$) oraz pomiędzy aktywnością peroksydaz a zawartością selenu ogółem ($0,83^*$). Zdaniem Zeppa i in. [1988] wyraźnie wyższa aktywność peroksydaz glebowych występuje wraz z wyższą zawartością zarówno kwasów huminowych, jak i fulwowych. Jak podaje Davidson i in. [1995], peroksydazy w glebie spełniają rolę w syntezie kwasów huminowych, przy czym polimeryzacja rozłożonej materii organicznej i ściółki wpływała na gromadzenie się węgla organicznego w glebie, a także na biologiczną dostępność azotu glebowego. Aktywność enzymatyczna zależy też w głównej mierze od typu gleby, głębokości profilu glebowego, szaty roślinnej oraz czynników fizyko-chemicznych [Nowak J. i in. 1999; Gliński i in. 1983]. Dowiedziono, że gleby lekkie wykazują niższą aktywność enzymatyczną niż ciężkie i próchniczne, a gleby o wyższej zawartości próchnicy, która korzystnie wpływa na ich strukturę i właściwości sorpcyjne, biorą większy udział w sorpcji enzymów. Także gleby, w skład których wchodzi minerały ilaste, montmoryllonit i illit o dużej pojemności sorpcyjnej, stwarzają dogodne środowisko dla rozwoju i działalności mikroorganizmów wydzielających enzymy.

WNIOSKI

1. Zawartość selenu ogółem w glebach mineralnych regionu Kujaw i Pomorza mieściła się w zakresie 0,035–0,332 mg·kg⁻¹ (średnio 0,138 mg·kg⁻¹) i była niższa od średniej zawartości tego pierwiastka w przypowierzchniowych poziomach innych gleb uprawnych Polski (0,27 mg·kg⁻¹). Stwierdzono wysoce istotną korelację pomiędzy zawartością selenu a zawartością węgla organicznego. Nie stwierdzono zależności między aktywnością peroksydaz glebowych a podstawowymi właściwościami badanych gleb.
2. W glebach organicznych i mineralno-organicznych Kujaw i Pomorza zawartość selenu ogółem wynosiła 0,143–0,846 mg·kg⁻¹ (średnio 0,497 mg·kg⁻¹). Stwierdzono wysoce istotną korelację pomiędzy zawartością selenu ogółem a zawartością węgla organicznego oraz zależność między aktywnością peroksydaz glebowych a zawartością węgla organicznego.
3. W glebach aluwialnych zawartość selenu ogółem wynosiła 0,202–0,424 mg·kg⁻¹ (średnio 0,309 mg·kg⁻¹) i była wysoce dodatnio skorelowana z zawartością węgla organicznego oraz aktywnością peroksydaz. Stwierdzono również wysoce istotną korelację pomiędzy aktywnością peroksydaz a zawartością węgla organicznego.

LITERATURA

- BADORA A. 2000: Selen – pierwiastek znany i nieznan. *Biul. Magnezologiczny* 5 (3): 214–221.
- BOROWSKA K., ŁYSZCZARZ R. 1996: Selenium concentration in some grass species from mineral and peaty soils. W: Parente G., Frame J., Orsi S.(red.) *Grassland Science in Europe* 1: 707–711.
- BOROWSKA K., KOPER J. 2007: Rozmieszczenie selenu w glebach. W: Selen – pierwiastek ważny dla zdrowia, fascynujący dla badacza. Wierzbicka M., Bulska E., Pyrżyńska A., Wysocka I., Zachara B.A. (red.): 31–45.
- BOROWSKA K., MALCZYK P., KĘDZIA W. 1994: Zawartość selenu w glebach województwa bydgoskiego. *Zesz. Nauk. „Człowiek i Środowisko” PAN* 8: 33–37.
- CIEŚLA W., DĄBKOWSKA-NASKRĘT H., BOROWSKA K., MALCZYK P., DŁUGOSZ J., JAWORSKA H., KĘDZIA W., ZALEWSKI W. 1994: Pierwiastki śladowe w glebach wybranych obszarów Pomorza i Kujaw. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 414 : 63–70.
- DAVIDSON E., AGREN G., DANIEL O., EMEIS K.C., LARGEAU C., LEE C., MOPPER K., OADES J.M., REEBURGH W.S., SCHIMEL D.S., ZEPP R.G. 1995: Group Report: What are the physical, chemical, and biological processes the control the formation and degradation of nonliving organic matter. W: Zepp RG, Sonntag Ch (red.) *Role of nonliving organic matter in the earth's carbon cycle.* Wiley, New York: 305–324.
- GLIŃSKI J., STĘPNIOWSKA Z., KASIAK A. 1983: Zmiany aktywności enzymatycznej gleb w warunkach zróżnicowanej zawartości tlenu i wilgotności. *Rocz. Glebozn.* 34, 1: 53–59.
- HAMDY A. A., GISSEL-NIELSEN G. 1976: Relationships between soil factors and selenium content of Danish. *Soil and Plants. Risø Report* No 349, Denmark.
- JOHNSON L. 1989: Se-levels in the mor layer of Swedish forest soils. *Swedish J. Agric. Res.* 19: 21–28.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa.
- KANG Y., YAMADA H., KYUMA K., HATTORI T., KAGASAWA S. 1991: Selenium in soil humic acid. *Soil Sci. Plant Nutr.* 37,2: 475–482.
- LÈVESQUE M. 1977: Some aspects of selenium relationships in Eastern Canadian soils and plants. *Can. J. Soil Sci.* 54: 205–214.
- NOWAK J., KAKLEWSKI K., LIGOCKI M. 2004: Influence of selenium on oxidoreductive enzymes activity in soil and in plants. *Soil Biol. Biochem.* 36: 1553–1558.
- NOWAK J., NIEDŹWIEDZKI E., DZIEL M. 1999. Wpływ metali ciężkich na zmiany aktywności enzymatycznej gleby. *Rocz. Glebozn.* 1/2: 61–68.
- PIOTROWSKA A.M. 1984. Zawartość selenu w uprawnych glebach Polski. *Rocz. Glebozn.* 35: 24–31.

- REGALADO C., GARCIA-ALMENDARES B.E., DUARTE-VAZQUEZ M.A. 2004: Biotechnological applications of peroxidases. *Phytochemistry Reviews* 3: 243–256.
- WATKINSON W.T. 1966: Fluorometric determination of selenium in biological material with 2,3-diaminonaphthalene. *Anal. Chem.* 38: 92–97.
- ZEPP R.G., SKURLATOV Y.I., RITMILLER L.F. 1988: Effects of aquatic humic substances on analysis for hydrogen peroxide using peroxidase catalyzed oxidations of triarylmethanes or hydroxyphenylacetic acid. *Environ. Technol. Lett.* 9: 287–298.
- ZWIAGINCEW D.G. 1980: *Metody poczwiennoej mikrobiologii i biochimii*. Izdatielstwo Moskowsko-wo Uniwersiteta, Moskwa: 223 ss.

Dr inż. Katarzyna Borowska
Katedra Biochemii, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
85-029 Bydgoszcz, ul. Bernardyńska 6
e-mail: kborowska56@o2.pl