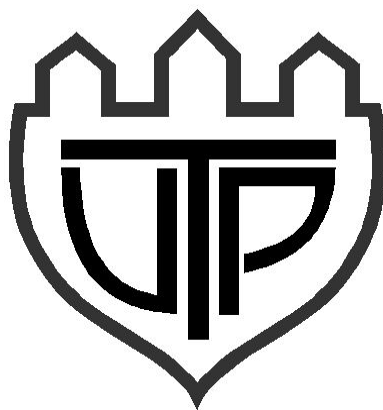


**UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNO-PRZYRODNICZY  
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich  
W BYDGOSZCZY  
WYDZIAŁ ROLNICTWA I BIOTECHNOLOGII**



Mgr inż. Marlena Grabowska - Wrzeńska

**STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**  
na temat:

**DYNAMIKA ZMIAN ZAWARTOŚCI SELENU W WYBRANYCH  
GLEBACH UPRAWNYCH NA TLE ICH AKTYWNOŚCI  
DEHYDROGENAZOWEJ**

Promotor:  
dr hab. inż. Katarzyna Borowska,  
prof. nadzw. UTP

Bydgoszcz 2017

## 1. WSTĘP

Selen występujący w glebach jest włączany do łańcucha troficznego za pośrednictwem roślin, a następnie przyjmowany wraz z pożywieniem przez zwierzęta i ludzi. Całkowita zawartość tego pierwiastka w glebach nie odzwierciedla jego dostępności w łańcuchu pokarmowym i wymaga rozważań w świetle różnych czynników modyfikujących. Kluczowymi czynnikami są pH i typ gleby, a także jej skład granulometryczny, natomiast wśród czynników środowiskowych należy uwzględnić sposób użytkowania gleb oraz warunki pogodowe [Borowska, 2010, Borowska i Koper, 2007, Kabata-Pendias, 2011].

Większość gleb na świecie charakteryzuje się deficytem selenu, co może być wynikiem przesortowania materiału polodowcowego pod działaniem wody i wiatru, a także wylugowania skał macierzystych gleb z selenu w procesach geologicznych.

W wyniku działalności rolniczej gleby mogą być wzbogacane w pierwiastki zarówno niezbędne, jak i mniej ważne z punktu widzenia potrzeb żywieniowych. W ocenie stanu środowiska glebowego nie wystarczająca jest znajomość całkowitych zawartości danego składnika, gdyż w tym przypadku określana jest tylko potencjalna możliwość włączenia go do obiegu w przyrodzie. Natomiast dla określenia dostępności dla roślin i dalszych ogniw łańcucha pokarmowego konieczne jest oznaczenie innych jego form, zwłaszcza wymiennych i rozpuszczalnych w wodzie. Metody specjacji selenu pozwalają uzyskać informacje o procesach geochemicznych tego mikroelementu, mechanizmach reakcji jego rozpuszczalnych frakcji, a także wpływu takich czynników jak stopień utlenienia, czy pH na jego formy chemiczne [Dąbkowskiej–Naskret i in., 2004, Hangarova i in., 2005]. Zastosowanie metod specjacyjnych umożliwi także modelowanie zmian zachodzących w systemie gleba – roślina i pozwala na oszacowanie ilości selenu, która może zostać włączona do obiegu w środowisku.

Procesy biologiczne, które wpływają na żyzność gleb bazują głównie na przekształcaniu materii organicznej, co związane jest z działalnością mikroorganizmów i wydzielanymi przez nie enzymami oraz z szybkością prowadzonych przez nie przemian biogeochemicznych w obiegu pierwiastków [Kieliszewska-Rokicka, 2001]. Aktywność enzymatyczna uznawana jest za bardzo precyzyjny i wiarygodny wskaźnik przemian zachodzących w glebie [Russel, 2005, Koper i Piotrowska, 2001]. Dehydrogenazy należące do oksydoreduktaz, przeprowadzają reakcję, w której odłączają dwa atomy wodoru od cząsteczki organicznej, a następnie transportują je na koenzymy będące pierwotnymi akceptorami systemu transportu elektronów w mechanizmie oddychania komórkowego. Aktywność dehydrogenaz jest więc miarą systemu redoks oraz wskaźnikiem aktywności oddechowej mikroorganizmów występujących w glebie. Enzymy te pośrednicząc w procesach oksydoredukcyjnych w glebie, wpływają na rozpuszczalność i w następstwie mobilność oraz biodostępność selenu w układzie gleba – roślina [Brzezińska i Włodarczyk, 2005, Piotrowska-Cyplik i in., 2007].

Ze względu na szczególnie ważne znaczenie selenu w żywieniu zwierząt i człowieka przeprowadzenie badań mających na celu poznanie jego zawartości w użytkowanych rolniczo glebach Kujaw może wskazać na możliwość i konieczność powiększania zasobów tego pierwiastka.

Hipoteza badań własnych zakłada, iż gleby uprawne występujące w regionie Kujaw są ubogie w selen, co powoduje niedostateczne zaopatrzenie roślin w ten pierwiastek. Przyjmuje się, że zawartość wymiennych i rozpuszczalnych w wodzie form selenu rozpatrywana na tle parametrów określających ich ruchliwość tj. odczynu gleby, zawartości frakcji iłowej oraz zawartości próchnicy może być wskaźnikiem nadmiaru lub deficytu tego pierwiastka w środowisku glebowym. Hipoteza zakłada także wpływ aktywności enzymów oksydoredukcyjnych na przemiany selenu w glebie i jego mobilność w roztworze glebowym w trakcie okresu wegetacyjnego.

Celem niniejszych badań było określenie dynamiki zmian zawartości selenu w wybranych glebach uprawnych oraz określenie mobilności tego pierwiastka w środowisku glebowym.

Cele szczegółowe to:

- określenie zmian sezonowych całkowitej zawartości selenu w czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo, czarnych ziemiach pod łąkami oraz glebach płowych,
- określenie rozmieszczenia selenu w profilach badanych gleb,
- ocena mobilności selenu w środowisku glebowym za pomocą analizy specjacyjnej,
- prześledzenie sezonowych zmian aktywności dehydrogenazowej tych gleb i określenie jej wpływu na mobilność i dostępność selenu dla roślin,
- określenie związków między analizowanymi parametrami w badanych glebach.

## 2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Do badań wykorzystano materiał glebowy pobrany w miejscowości Gniewkówiec (woj. kujawsko-pomorskie, gmina Złotniki Kujawskie) w układzie całkowicie losowym. Analizowano 16 profili glebowych – w tym 9 profili czarnych ziem (6 profili czarnych ziem użytkowanych rolniczo i 3 profile czarnych ziem pod łąkami) oraz 7 profili gleb płowych. Zgodnie z klasyfikacją PTG badane czarne ziemie należały to gatunków: glina piaszczysta drobnoziarnista oraz glina lekka, natomiast gleby płowe: glina piaszczysta drobnoziarnista, piasek gliniasty drobnoziarnisty oraz piasek słabogliniasty drobnoziarnisty.

Próbki glebowe pobrano w latach 2012 i 2013 z trzech głębokości: 0-30 cm, 30-60 cm i 60-100 cm, pięciokrotnie w ciągu roku, w miesiącach: marzec, maj, lipiec, wrzesień i listopad, z tych samych stałych punktów badawczych zlokalizowanych za pomocą GPS. Materiał glebowy wysuszono, roztarto w moździerzu, a następnie przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm.

Realizację celu badań oraz sprawdzenie hipotezy badawczej przeprowadzono w oparciu o wykonanie następujących analiz:

- a) *skład granulometryczny* metodą areometryczną Cassagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, zawartość części szkieletowych oznaczono metodą sitową,
- b) *pH w H<sub>2</sub>O i w 1 mol·dm<sup>-3</sup> KCl* – potencjometrycznie, wg PN-ISO 10390,
- c) *zawartość węgla w związkach organicznych (C<sub>org</sub>) i azotu ogółem (N<sub>t</sub>)* przy użyciu analizatora Vario Max CN, firmy Elementar. Analizator elementarny Vario Max CN wykorzystuje wysokotemperaturowe spalanie w rurze z dozowaniem tlenu. Powstałe gazy, będące produktem spalania są oczyszczane z gazów zakłócających (np. lotnych chlorowców). Następnie składniki oznaczane są oddzielane od siebie przy udziale kolumn adsorpcyjnych i kolejno po sobie są oznaczane w detektorze przewodności cieplnej (TCD). Zawartość C<sub>org</sub> i N<sub>t</sub> podano w g·kg<sup>-1</sup>s.m. gleby.
- d) *całkowita zawartość selenu* w glebie metodą spektrofotometryczną Watkinsona [1966]. Próbki glebowe zmineralizowano na mokro w mieszaninie stężonego kwasu HNO<sub>3</sub> i 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w zamkniętym układzie mikrofalowym firmy Millestone. Selen obecny w glebie w formie organicznej przekształcił się w formę nieorganiczną – selenian (VI). Selenian (VI) zredukowano przy pomocy 0,1 M·dm<sup>-3</sup> HCl do selenianu (IV). Selenian (IV) po dodaniu 2,3-diaminonaftalenu utworzył związek kompleksowy 4,5 – benzopiazoselenol. W następnym etapie analizy dodano cykloheksan i wytrząsano w wytrząsarce przez 2 minuty. Po oddzieleniu faz zbierano fazę cykloheksanową i oznaczano fluorescencję za

pomocą spektrofotometru F – 2000 firmy Hitachi, przy długości fali wzbudzenia 376 nm i fali emisji 520 nm.

Ocenę dokładności i powtarzalności zastosowanej techniki detekcji selenu dokonano poprzez oznaczenie błędu metody, który wnosił 4,48% (n=12) i próby odzysku wynoszącej średnio 104,7%. Ponadto oznaczono całkowitą zawartość selenu w certyfikowanym materiale odniesienia CRM024-050 (gleba o uziarnieniu piasku gliniastego o pH=7,39). Certyfikowany materiał został przygotowany przez Resource Technology Corporation (RTC). Całkowita zawartość selenu w certyfikowanym materiale odniesienia wynosiła  $0,567 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , natomiast podana w licencji –  $0,540 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

- e) *zawartość selenu w poszczególnych frakcjach* z wykorzystaniem 5-stopniowej analizy specjacyjnej, zgodnie z procedurą Chao i Sanzalone [1989] w modyfikacji Wang i Chen [2003].

Zastosowana analiza specjacyjna została przeprowadzona w następujących po sobie etapach:

- I. Ekstrakcja niespecyficznie adsorbowanych selenianów (VI) z zastosowaniem 0,25 M KCl. Niespecyficznie adsorbowany selen w glebie może być zastąpiony przez jon chlorkowy pochodzący z KCl w wyniku wymiany anionowej. Selen tej frakcji jest łatwo pobierany i przyswajany przez rośliny.
- II. Ekstrakcja frakcji wymiennej (specyficznie adsorbowane seleniany (IV) z użyciem 0,1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , w wyniku czego powstał rozpuszczalny kompleks z metalem, dzięki czemu selen został uwolniony z pozycji wymiennej na powierzchnię tlenków metali i materiałów ilastych. Ta forma selenu jest również łatwo pobierana przez rośliny, chociaż nie jest tak mobilna, jak seleniany (VI).
- III. Ekstrakcja frakcji selenu związanego z amorficznymi tlenkami żelaza, manganu i glinu, a także węglanami. Zastosowany 4 M HCl wymywa selen związany z Fe, Mn i Al oraz węglanami. Selen wyekstrahowany w tej frakcji może zostać potencjalnie dostępny po uwolnieniu na drodze chemicznej lub przez mikroorganizmy.
- IV. Ekstrakcja selenu skompleksowanego z materią organiczną z wykorzystaniem mieszaniny silnie utleniającej (stały chloran potasu oraz stężony HCl). Mieszanina ta powoduje rozkład substancji organicznej, w wyniku czego następuje uwolnienie selenu z nią związanego. Selen tej frakcji jest niedostępny dla roślin.
- V. Ekstrakcja frakcji rezydualnej selenu. Mieszanina kwasów HF,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  całkowicie rozтворя fазę stałą gleby. Frakcja rezydualna obejmuje formy selenu związane z minerałami, takimi jak krzemiany. Selen tej frakcji ma marginalne znaczenie dla środowiska i jest zupełnie niedostępny dla roślin.

W zastosowanej analizie specjacyjnej zgodnie z modyfikacją Wang i Chen [2003] roztwór po zakończeniu ekstrakcji zakwaszono kwasem HCl tak, by otrzymać pH = 1,7-2. Powstałe seleniany (IV) związane zostały z 2,3-diamninonaftalenem. Następnie zmierzono fluorescencję powstałego kompleksu za pomocą spektrofotometru.

- f) *aktywność dehydrogenaz (DHA)* metodą Thalmanna [1968] z zastosowaniem chlorku 2,3,5-trójfenylotetrazolu (TTC) jako akceptora. Metoda polega na inkubacji gleby z bezbarwnym, rozpuszczalnym w wodzie substratem, TTC, który jest redukowany enzymatycznie do barwnego, nierozpuszczalnego w wodzie trifenyloformazanu (TPF). Zastępując tlen i inne naturalnie występujące akceptory, TTC przejmuje elektrony oraz protony, odłączone przez dehydrogenazy od utlenianych związków organicznych. Po inkubacji formazan ekstrahowano z gleby acetonem i oznaczano spektrofotometrycznie za pomocą spektrofotometru Marcel PRO, przy długości fali 546 nm. Wyniki podano w  $\text{mg TPF} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s.m.} \cdot 24\text{h}^{-1}$ .

Do oceny rozmieszczenia badanych parametrów w warstwach gleby obliczono współczynnik rozmieszczenia (ID), odnosząc zawartość badanego parametru w glebie pobranej z wyższych warstw do jego zawartości w warstwie położonej najniżej. Do oceny dynamiki zawartości badanych parametrów w czasie wykorzystano współczynniki zmiany w czasie (TI) uwzględniające zmiany danego parametru między kolejnymi miesiącami.

W celu określenia wpływu nawożenia mineralnego i organicznego, a także uprawianych roślin na wartości badanych parametrów wykorzystano porównanie za pomocą testu t-Studenta dla prób niezależnych. Zależności między badanymi cechami określono za pomocą analizy korelacji prostej Pearsona ( $p < 0,05$ ). Obliczenia statystyczne wykonano w programie Statistica MS 2010 oraz w arkuszu kalkulacyjnym MS Office Excel.

### **3. OMÓWIENIE WYNIKÓW**

#### **3.1. Całkowita zawartość selenu w badanych glebach**

W przeprowadzonych badaniach całkowita zawartość selenu w czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo występowała w zakresie od 0,083 do 0,330  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , w czarnych ziemiach pod łąkami od 0,106 do 0,550  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a w glebach płowych kształtowała się na poziomie od 0,070 do 0,258  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . W czarnych ziemiach pod łąkami wykazano wyraźny spadek zawartości tego pierwiastka w głąb profilu glebowego, co potwierdzają wskaźniki rozmieszczenia (ID). W czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo oraz glebach płowych zawartości selenu całkowitego w profilu glebowym kształtowały się na zbliżonym poziomie, co może wskazywać na proces płowienia czarnych ziem użytkowanych rolniczo.

W badaniach własnych wykazano znaczne wahania i zmienność sezonową zawartości selenu całkowitego w środowisku glebowym, o czym świadczą wyliczone współczynniki zmiany w czasie. W czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo w pierwszym roku badań, w warstwie 0-30 cm zauważono spadek zawartości selenu w okresie od maja do września i następnie jego wzrost jesienią. W drugim roku badań odnotowano podobną tendencję, jednak najwyższą zawartość Se stwierdzono w próbkach pobranych lipcu. W głębszych warstwach gleby 30-60 cm oraz 60-100 cm zaobserwowano spadek zawartości Se w całym okresie badawczym, z niewielkim wzrostem zawartości tego mikroelementu w próbkach pobranych w lipcu. W badanych glebach wykazano obniżanie się całkowitej zawartości selenu w okresie wegetacji roślin. W czarnych ziemiach pod łąkami, w warstwie 60-100 cm, wykazano najwyższą zawartość selenu w lipcu w pierwszym roku, w drugim roku natomiast sukcesywny wzrost tego pierwiastka w całym okresie badawczym. We wszystkich badanych glebach wykazano natomiast wzrost zawartości selenu jesienią, co może być prawdopodobnie spowodowane szybszym uruchamianiem selenu związanego we frakcjach niedostępnych dla roślin.

#### **3.2. Zawartość selenu w poszczególnych frakcjach w badanych glebach**

Wyniki badań własnych wykazały sezonowe zmiany poszczególnych frakcji selenu w badanych glebach. W czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo stwierdzono znaczne wahania zawartości selenianów (VI) i selenianów (IV), które były skumulowane w warstwie 60-100 cm, co wskazuje na łatwe pobieranie selenu w tych frakcjach przez rośliny w wyższych warstwach tych gleb. Najniższą zawartość selenianów (VI) i (IV) stwierdzono w pełni sezonu wegetacyjnego, a następnie jesienią ich zawartość wzrastała. Odwrotną tendencję zauważono dla selenu związanego z amorficznymi tlenkami metali i selenu związanego z glebową materią organiczną. W próbkach pobranych z całej głębokości profili

badanych czarnych ziem użytkowanych rolniczo wykazano wzrost zawartości selenu tych frakcji wiosną i latem, a następnie obniżenie ich zawartości jesienią.

W badanych czarnych ziemiach łąkowych, najniższą zawartość frakcji fitoprzyswajalnych stwierdzono w próbkach pobranych z warstwy 0-30 cm w lipcu w pierwszym roku badań, natomiast w drugim roku badań zauważono tendencję odwrotną. W próbkach gleby pobranych jesienią stwierdzono wzrost zawartości selenu tych frakcji. W glebach płowych zawartości selenianów (VI) i selenianów (IV) obniżały się w sezonie wegetacyjnym roślin i następnie wzrastały jesienią.

W próbkach gleb łąkowych pobranych z wierzchniej warstwy w drugim roku badań stwierdzono istotną dodatnią korelację między zawartością węgla związków organicznych oraz zawartością selenianów (VI). W czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo, w warstwie 0-30 cm, szczególnie w drugim roku prowadzonych badań odnotowano korelacje między zawartością węgla związków organicznych a całkowitą zawartością selenu oraz zawartością selenu w poszczególnych frakcjach. W badanych glebach płowych natomiast wykazano ujemne korelacje między zawartością węgla związków organicznych a zawartością selenu ogółem i zawartością fitoprzyswajalnych frakcji selenu.

Udział selenianów (VI) w całkowitej puli selenu w badanych czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo wahał się w granicach 16,3 do 22,9%. Zaobserwowano obniżenie się zawartości tej frakcji w próbkach pobranych z głębokości 30-60 cm, a następnie jej wzrost w warstwie 60-100 cm. Seleniany (IV) stanowiły od 17 do 23,6% całkowitego selenu, a ich zawartość wzrastała w głąb profilu glebowego. Zawartość selenu związanego z tlenkami metali oraz selenu zasocjowanego z materią organiczną obniżała się w głąb profilu glebowego. Frakcja rezydualna stanowiła od 4 do 7% całkowitej puli selenu i wzrastała w głąb profilu glebowego.

W badanych czarnych ziemiach pod łąkami najwyższe zawartości selenianów (VI) odnotowano w warstwie wierzchniej, natomiast selenianów (IV) w warstwie położonej najgłębiej. Frakcje te (SeFI i SeFII) najlepiej przyswajalne przez rośliny stanowiły od 27,2 do 42%. Zawartość selenu związana z tlenkami metali na ogół obniżała się w profilu glebowym. W glebach tych dominowała frakcja selenu skompleksowana z substancją organiczną, a jej udział w całkowitej zawartości selenu kształtował się w zakresie od 29,2 do 39,7%. Frakcja rezydualna, podobnie jak w czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo, stanowiła od 3,5 do 7% całkowitej zawartości selenu w glebie.

Najwyższe zawartości selenianów (VI) i selenianów (IV) w badanych glebach płowych wykazano w warstwie 60-100 cm. Frakcje te stanowiły łącznie od 40,5 do 50,8% całkowitej puli selenu. Zawartość frakcji selenu związanej z tlenkami metali obniżała się w głąb profilu glebowego, natomiast zawartość selenu związanego z glebową z materią organiczną wzrastała w warstwie 30-60 cm, a następnie obniżała się w warstwie 60-100 cm i stanowiła w badanej glebie płowej od 22,5 do 28,4% całkowitej zawartości selenu.

### **3.3. Aktywność dehydrogenaz w badanych glebach**

Wyniki badań własnych wskazują na sezonowe zmiany aktywności dehydrogenazowej badanych gleb. We wszystkich analizowanych glebach wykazano na ogół najwyższą aktywność enzymatyczną w okresie letnim, po czym jej obniżenie jesienią. We wszystkich analizowanych glebach odnotowano najwyższą aktywność dehydrogenaz w warstwie wierzchniej 0-30 cm, która obniżała się w głąb profilu glebowego. W glebach płowych odnotowano nawet 5- krotny spadek aktywności DHA w warstwie położonej najgłębiej w porównaniu do warstwy 0-30 cm.

W badaniach własnych, aktywność DHA była dodatnio skorelowana z zawartością Se ogółem jedynie w czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo w warstwie 60-100 cm, w

drugim roku prowadzonych badań. Niejednoznaczne i trudne jest także wskazanie powiązania między aktywnością dehydrogenaz, a zawartością poszczególnych frakcji selenu. W badaniach własnych stwierdzono dodatnią korelację między aktywnością DHA a zawartością selenianów (IV) oraz selenu związanego z tlenkami metali, w próbkach czarnych ziem użytkowanych rolniczo pobranych w drugim roku badań z warstwy 0-30 cm. Natomiast w próbkach tych gleb pobranych z głębokości 60-100 cm stwierdzono ujemną korelację między aktywnością DHA a zawartością selenianów (IV) w pierwszym roku, a w drugim roku dodatnią istotną korelację zauważono również między aktywnością enzymatyczną a zawartością selenianów (VI). W czarnych ziemiach pod łąkami aktywność DHA korelowała jedynie z zawartością selenu skompleksowanego z materią organiczną gleb w próbkach pobranych z warstwy 60-100 cm. W próbkach gleb pływających pobranych z warstwy 60-100 cm aktywność DHA zależała dodatnio od zawartości selenianów (VI) i ujemnie od zawartości selenianów (IV).

### **3.4. Wpływ zastosowanego nawożenia oraz uprawianych roślin na zawartość selenu i jego frakcji oraz aktywność dehydrogenaz w badanych glebach**

W glebach, na których zastosowano nawożenie organiczne i naturalne, w drugim roku przeprowadzonych badań, stwierdzono na ogół wyższe zawartości selenu całkowitego oraz jego frakcji w warstwach 30-60 cm oraz 60-100 cm. Wynika to prawdopodobnie z faktu, iż Se uwalnia się do gleby dopiero w drugim roku po zastosowaniu nawożenia. W pierwszym roku przeprowadzonych badań, w czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo pobranych z warstwy wierzchniej oraz w drugim roku w całym profilu glebowym wykazano wyższe zawartości Se całkowitego w próbkach, gdzie zastosowano nawożenie mineralne w dawce poniżej 120 kgN·ha<sup>-1</sup>.

W badanych czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo, zauważono wyższe zawartości selenu całkowitego na polach, na których uprawiano rośliny zbożowe. Zależność tę, potwierdzoną statystycznie stwierdzono w próbkach tych gleb pobranych w pierwszym roku badań z głębokości 30-60 cm. W badaniach własnych stwierdzono niższe zawartości Se w glebach na których rosły warzywa, ponieważ pierwiastek był prawdopodobnie intensywniej pobierany przez system korzeniowy roślin warzywnych, niż zbożowych.

W przypadku frakcji fitoprzyswajalnych w czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo, w pierwszym roku badań, wyższe ich zawartości wykazano w glebie, na której zastosowano nawożenie powyżej 120 kgN·ha<sup>-1</sup>. W drugim roku badań natomiast zauważono tendencję odwrotną. W badanych glebach pływających całkowita zawartość Se oraz zawartość selenianów (VI) były wyższe po zastosowaniu dawki azotu  $\geq 120$  kgN·ha<sup>-1</sup>. Natomiast wyższą zawartość selenianów (IV) stwierdzono w glebach pływających, na których zastosowano niższe dawki azotu.

W badaniach własnych zastosowane nawożenie organiczne i naturalne na glebie pływającej stymulowało aktywność dehydrogenaz, jednak zależność ta nie została potwierdzona statystycznie. W czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo pobranych z warstwy 0-30 cm, stwierdzono wyższą aktywność DHA po zastosowaniu nawożenia mineralnego w dawce poniżej 120 kgN·ha<sup>-1</sup>, natomiast w głębszych warstwach gleby zauważono tendencję odwrotną. W glebach pływających w pierwszym roku badań odnotowano wyższą aktywność enzymatyczną gleby po aplikacji wyższych dawek azotu, natomiast w roku następnym zaobserwowano zależność odwrotną.

W badaniach własnych, wyższą aktywność dehydrogenaz stwierdzono w wierzchniej warstwie czarnych ziem użytkowanych rolniczo spod uprawy warzyw, natomiast w próbkach gleb pobranych z warstwy 30-60 cm spod uprawy roślin zbożowych, co było prawdopodobnie spowodowane odmiennym składem wydzielin korzeniowych roślin, jakością i ilością resztek poźniwnych, a także głębokością systemu korzeniowego.

## WNIOSKI

1. Całkowita zawartość selenu w wierzchniej warstwie czarnych ziem użytkowanych rolniczo wynosiła średnio dla terminów  $0,178 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , czarnych ziem pod łąkami  $0,320 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  oraz gleb płowych  $0,157 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  i była niższa od średniej zawartości tego pierwiastka określonej dla przypowierzchniowych poziomów gleb Polski.
2. W czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo oraz w glebach płowych zawartości selenu całkowitego w profilu glebowym kształtowały się na zbliżonym poziomie, natomiast w czarnych ziemiach pod łąkami wykazano wyraźny spadek zawartości tego pierwiastka w głąb profilu glebowego.
3. Wykazano znaczne wahania i zmienność sezonową zawartości selenu całkowitego w środowisku glebowym. W badanych glebach stwierdzono obniżanie się całkowitej zawartości selenu w okresie wegetacji roślin oraz wzrost jego zawartości jesienią, co może być spowodowane szybszym uruchamianiem selenu związanego we frakcjach niedostępnych dla roślin.
4. Stwierdzono, że nawożenie organiczne i naturalne zwiększyło zawartość całkowitą selenu oraz jego frakcji w glebach płowych pobranych w drugim roku badań z głębszych warstw, co może świadczyć o tym, że selen uwalnia się do gleby dopiero w drugim roku po zastosowaniu nawożenia.
5. Nawożenie azotem wpływało niejednoznacznie na całkowitą zawartość selenu i jego frakcji w glebie. Jednak w drugim roku w całym profilu czarnych ziem użytkowanych rolniczo wykazano wyższe zawartości selenu ogółem w próbkach gleb po zastosowaniu nawożenia mineralnego w dawce poniżej  $120 \text{ kgN}\cdot\text{ha}^{-1}$ .
6. W badanych czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo, zauważono wyższe zawartości selenu całkowitego na polach, na których uprawiano rośliny zbożowe, a niższe w glebach, na których rosły warzywa, co może świadczyć o tym, że pierwiastek był intensywniej pobierany przez system korzeniowy roślin warzywnych.
7. W czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo stwierdzono znaczne wahania zawartości frakcji fitoprzyswajalnych selenu, które były skumulowane w warstwie 60-100 cm, co wskazuje na łatwe ich pobieranie przez rośliny z wyższych warstw gleb. Najniższą zawartość selenu tych frakcji we wszystkich badanych glebach stwierdzono w pełni sezonu wegetacyjnego, a następnie jesienią ich zawartość wzrastała.
8. W badanych glebach dominowała frakcja selenu skompleksowana z glebową materią organiczną, a jej udział w całkowitej puli selenu w czarnych ziemiach użytkowanych rolniczo stanowił od 30 do 40,4%, w czarnych ziemiach łąkowych od 29,2 do 39,7%, a w glebach płowych od 22,2 do 28,4%.
9. W wierzchniej warstwie czarnych ziem użytkowanych rolniczo, szczególnie w drugim roku prowadzonych badań stwierdzono korelacje między zawartością węgla związków organicznych a całkowitą zawartością selenu i zawartością selenu w poszczególnych frakcjach.
10. Aktywność enzymatyczna badanych gleb wykazywała wyraźną zmienność sezonową. Najwyższą aktywność dehydrogenaz w badanych glebach wykazano w warstwie 0-30 cm, a następnie obniżała się ona w głąb profilu glebowego. W warstwie wierzchniej czarnych ziem użytkowanych rolniczo analiza statystyczna wykazała istotne statystycznie korelacje między aktywnością tych enzymów, a zawartością selenianów (IV) i selenu związanego z



amorficznymi tlenkami metali. Aktywność DHA korelowała również istotnie z całkowitą zawartością selenu, zawartością selenianów (IV) i selenianów (VI) w tych glebach pobranej z głębokości 60-100 cm.

## LITERATURA

Bibliografia obejmuje 221 pozycji literaturowe, z tego w streszczeniu zacytowano:

1. Borowska K., 2010. Selen w glebie i roślinach w warunkach zróżnicowanego nawożenia organicznego i mineralnego. Rozprawy nr 140, 1-108, Wyd. UTP, Bydgoszcz.
2. 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.], Wyd. Malamut, Warszawa, 31-45
3. Brzezińska M., Włodarczyk T., 2005. Enzymy wewnątrzkomórkowych przemian redoks [oksydoreduktory]. PAN, Acta Agrophys., Rozpr. Monogr 3, 11–26.
4. Chao T.T., Sanzolone R.F., 1989. Fractionation of soil selenium by sequential partial dissolution. Soil Sci. Soc. Am. J. 53 [2], 385-392.
5. Dąbkowska-Naskręt H., Jaworska H., Bartkowiak A., Różański S., 2004. Stan zasobności warstwy ornej intensywnie użytkowanych gleb uprawnych Pomorza i Kujaw w wybrane pierwiastki śladowe. Pr. Komis. NaukRol. Biol. BTN B 52,31-40.
6. Hagarova I., Žemberyova M., Bajčan D., 2005. Sequential and single step extraction procedures used for fractionation of selenium in soil samples. Chem. Pap. 59(2), 93-98.
7. Kabata-Pendias A., 2011. Trace elements in soils and plants. 4th ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
8. Kieliszewska-Rokicka B., 2001. Enzymy glebowe i ich znaczenie w badaniach aktywności mikrobiologicznej gleby. [W:] Drobnoustroje środowiska glebowego, aspekty fizjologiczne, biochemiczne, genetyczne. Dahm H., Pokojska-Burdziej A. [red.], Wyd. Marszałek, Toruń, 37-47.
9. Koper J., Piotrowska A., 2001. Influence of long-term fertilization on the enzymatic activity. Acta. Agrophys. 52, 133-140.
10. Piotrowska-Cyplik A., Cyplik P., Czarnecki Z., 2007. Measurement of dehydrogenase activity and traditional method of microorganisms count estimation as indicators of microorganisms activity in compost from municipal sewage sludge. J. Res. Appl. Agric. Eng., 52 [4], 22-26.
11. Russel S., 2005. Znaczenie badań enzymów w środowisku glebowym. Acta Agrophys., Rozprawy i Monografie PAN [3]: 5–9.
12. Thalmann A. 1968. Zur Methodik der Bestimmung der Dehydrogenase –Aktivität im Boden mittels Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC). Landwirtschaft. Forsch. 21, 1, 249–258
13. Wang M.C., Chen. H. M., 2003. Forms and distribution of selenium at different depths and among particle size fractions of three Taiwan soils, Chemosphere, 25, 585-593.
14. Watkinson J. H., 1966. Fluorometric determination of selenium in biological material with 2,3- diamionaphtalene. Anal. Chem. 38, 92-97