

Adam KACZOR, Ignacy DECHNIK

Następczy wpływ symulowanego kwaśnego deszczu na zawartość siarki
w glebie i roślinie*

The Consecutive Effect of Simulated Acid Rain on the Content of Sulphur in the Soil and in the Plant

Wzrost zawartości siarki siarczanowej i siarki ogółem w glebach i w konsekwencji w roślinach to jeden ze skutków oddziaływania zanieczyszczeń o charakterze kwaśnym na ekosystemy (4, 5, 7). W wyniku nadmiaru siarczanów w roślinach może nastąpić zachwianie relacji jonowych pomiędzy kationami i anionami oraz w obrębie anionów nieorganicznych. Niektórzy autorzy (11) sugerują, że te negatywne zjawiska nie ulegną w najbliższym czasie widocznemu zahamowaniu - nawet przy znacznym ograniczeniu emisji związków siarki i azotu.

Celem przedstawionych badań było określenie następczego działania trzyletniego deszczowania kupkówki pospolitej kwaśnym symulowanym opadem - w warunkach wapnowania dolomitom i bez dolomitu - na poziom różnych form siarki w glebie i w roślinie testowej.

METODYKA

Podstawę badań stanowił materiał glebowy i roślinny pobrany ze ścisłego doświadczenia vegetacyjnego, założonego na glebie brunatnej wytworzonej z lessu. Szczegółowe dane charakteryzujące glebę przed rozpoczęciem badań zamieszczono w tab. 1. Rośliną doświadczalną była kupkówka pospolita (*Dactylis glomerata* L.) odmiany Motycka, zbierana trzykrotnie w czasie wegetacji. W latach 1989-1991 deszczowano roślinę testową symulowanym opadem o zróżnicowanym *pH* według schematu:

- 1 - S_0Ca_0 - S_0 - deszczowanie wodą o *pH* 7,1 ($\pm 0,1$);
- 2 - S_1Ca_0 - S_1 - deszczowanie kwaśnym roztworem o *pH* 3,8 ($\pm 0,05$);
- 3 - S_2Ca_0 - S_2 - deszczowanie kwaśnym roztworem o *pH* 3,2 ($\pm 0,05$);
- 4 - S_0Ca_1 - Ca_0 - bez wapnowania;
- 5 - S_1Ca_1 - Ca_1 - wapnowanie dolomitom wg 0,5 Hb - 0,85 t CaO 100% ha^{-1}
- 6 - S_2Ca_1 - Ca_2 - wapnowanie dolomitom wg 1,0 Hb - 1,7 t CaO 100% ha^{-1}
- 7 - S_0Ca_2
- 8 - S_1Ca_2
- 9 - S_2Ca_2

* Praca była prezentowana na sesji naukowej z okazji jubileuszu 50-lecia Wydziału Rolniczego AR w Lublinie.

Tab. 1. Podstawowa charakterystyka gleby przed doświadczeniem
The basic characterization of the soil before the experiment

Wyszczególnienie	Warstwa 0-20 cm	Warstwa 20-40 cm
Skład granulometryczny:		
– piasek (1,0-0,1 mm), %	12	
– pył (0,1-0,02 mm), %	57	n.o
– il ($<0,02$ mm), %	31	
Odczyn, pH (KCl)	5,70	5,90
Kwasowość hydrolityczna (Hh), mmol(+)100 g ⁻¹	1,79	1,26
Kwasowość wymienna (Hw), mmol(+)100 g ⁻¹	0,00	0,00
Glin ruchomy (Al ruch.), mmol(+)100 g ⁻¹	0,00	0,00
CaCO ₃ , %	0,00	0,00
C-organiczny, %	0,93	0,71
N-latwo hydrolityczny, mg N · 100 g ⁻¹	7,96	4,96
P-przyswajalny, mg P · 100 g ⁻¹	10,30	8,60
K-przyswajalny, mg K · 100 g ⁻¹	17,10	10,80
Mg-przyswajalny, mg Mg · 100 g ⁻¹	6,66	7,40
S-siarczanowa, mg S · 100 g ⁻¹	1,41	1,78
S-ogólna, mg S · 100 g ⁻¹	21,78	16,67
Mn-ekstr. 1 mol HCl, mg Mn · kg ⁻¹	139,0	78,0
Fe-ekstr. 1 mol HCl, mg Fe · kg ⁻¹	1298,0	1332,0
Pojemność wymienna (Tw.), mmol(+) · 1 g ⁻¹	10,31	11,3
Stopień wysycenia gleb zasadami (V), %	82,6	88,8

Z symulowanym opadem wprowadzano rocznie w postaci H₂SO₄ 30(S₁) i 60 (S₂) kg S ha⁻¹. Średnia ilość siarki pochodzącej z naturalnych opadów w okresie prowadzenia doświadczenia wynosiła 15 kg S ha⁻¹ rok⁻¹. Szczegółową metodykę prowadzenia doświadczenia w tym okresie zamieszczono w innej pracy Kaczora (6). W czwartym i piątym roku badań (lata 1992-1993) doświadczenie prowadzono w takim samym układzie z wyeliminowaniem deszczowania symulowanym opadem. Przed założeniem doświadczenia (r. 1989) oraz po zebraniu III pokosu trawy w r. 1991 (po zakończeniu stosowania symulowanych kwaśnych opadów) i w r. 1993 (po dwuletnim działaniu następczym kwaśnego opadu) pobierano z każdego poletka próby glebowe z dwu warstw 0-20 cm i 20-40 cm.

Oznaczenia obu form siarki wykonano w próbach glebowych z każdego powtórzenia. Siarkę siarczanową oznaczono metodą nefelometryczną według przepisu Bardsleya i Lancastera (za 2), a siarkę ogólną metodą Buttersa-Chenery (3). W materiale roślinnym pobranym w III i V roku badań oznaczono zawartość S ogółem, S-SO₄ i S org. Materiał roślinny do analizy pobierany był z pojedynczych poletek trzykrotnie w każdym roku, w trakcie sprzętu poszczególnych odrostów rośliny testowej. W roślinach siarkę siarczanową oznaczono nefelometrycznie po ekstrakcji materiału roślinnego 2% CH₃COOH, a siarkę ogólną według metody Butters-Chenery (3).

Zawartość siarki organicznej obliczono z różnicy pomiędzy S ogółem i S-SO₄. Wpływ czynników doświadczalnych na zawartość analizowanych form siarki w glebie i w roślinie oceniono metodą analizy wariancji z zastosowaniem półprzebiegów ufności Tukeya.

WYNIKI BADAŃ I DYKUSJA

Deszczowanie symulowanym kwaśnym opadem gleby obsianej kupkówką pospolitą spowodowało wzrost zawartości siarki siarczanowej i siarki ogółem w obu analizowanych warstwach (tab. 2). Świadczy to o łatwym przemieszczaniu jonów siarczanowych w głębsze warstwy gleby (9, 12). Wzrost ten zależał przede wszystkim od zawartości siarczanów w kwaśnym deszczu.

*Szczegółową analizę wpływu czynników doświadczalnych na kształtowanie się S-SO₄ i S ogółem w glebie w okresie stosowania kwaśnego opadu (lata 1989-1991) zamieszczono w pracy Kaczora (5).

Tab. 2. Działanie następcze symulowanego kwaśnego deszczu i dolomitu na kształtowanie się w glebie siarki siarczanowej (S-SO₄) i siarki ogółem (S og.) - mg S 100 g⁻¹
 The consecutive effect of the simulated acid rain and dolomite on the formation of sulphate sulphur (S-SO₄) and total sulphur (S - tot.) - mg S 100 g

Obiekt	Warstwa 0-20 cm				Warstwa 20-40 cm			
	S-SO ₄		S og.		S-SO ₄		S og.	
	1*	2*	1	2	1	2	1	2
S ₀ Ca ₀	1,22	1,34	15,0	14,1	1,92	1,75	16,2	16,0
S ₁ Ca ₀	3,01	1,95	23,5	22,1	2,35	2,10	17,7	17,5
S ₂ Ca ₀	4,72	2,31	23,1	22,4	2,90	2,45	17,6	17,9
S ₀ Ca ₁	1,32	1,42	15,2	13,3	1,65	1,67	15,0	14,3
S ₁ Ca ₁	2,30	1,90	23,2	21,7	2,10	1,83	14,5	15,6
S ₂ Ca ₁	4,10	2,11	23,8	23,1	3,05	2,28	19,9	19,4
S ₀ Ca ₂	1,15	1,25	14,9	11,8	1,68	1,65	12,0	12,9
S ₁ Ca ₂	2,23	1,68	21,9	21,5	1,85	1,81	19,0	18,7
S ₂ Ca ₂	3,50	2,25	24,5	23,4	2,80	2,16	21,2	20,9
NIR (p = 0,01)								
S, Ca	0,06	0,08	0,54	0,57	0,06	0,07	0,33	0,39
S x Ca	0,14	0,15	1,26	1,31	0,14	0,16	0,77	0,82
Przed dośw.	1,41		21,8		1,78		16,7	

1* - po 3 latach stosowania opadu; 2* - w 2 lata po zaprzestaniu deszczowania.

Po dwóch latach od zakończenia wnoszenia jonów siarczanowych w symulowanym deszczu gleba z poszczególnych obiektów doświadczalnych nadal różniła się istotnie zawartością S-SO₄ i S ogółem. W przypadku siarki ogółem - szczególnie w próbach glebowych z głębszej warstwy analizowanej gleby (20-40 cm) - jej zawartość w poszczególnych obiektach doświadczalnych w zasadzie nie uległa zmianie w stosunku do wartości stwierdzonych bezpośrednio po zakończeniu trzyletniego stosowania opadu.

Ilość siarczanów w powierzchniowej warstwie gleby (0-20 cm) po dwuletnim oddziaływaniu następczym w obiektach bez dolomitu deszczowanych opadem o pH 3,8 była o około 45% wyższa w stosunku do ilości tych jonów stwierdzonych w obiektach kontrolnych - S₀Ca₀. W przypadku obiektów, w których stosowano opad o pH 3,2, zwykła ta stanowiła ponad 70%. W obiektach wapnowanych zawartości siarczanów w próbach glebowych, w zależności od dawki dolomitu i pH opadu, były wyższe od 33% do 80% w stosunku do wartości stwierdzonych w obiektach kontrolnych. Dawki dolomitu i pH opadu, wpływając na odczyn gleby, oddziaływały na wielkość sorpcji siarczanów (8). Stosowanie wapna dolomitowego na zawartość siarczanów w glebie mogło również wpływać w sposób pośredni. Znane są prace (1, 10), w których podkreśla się, że wzrost zawartości w kompleksie sorpcyjnym gleby jonów wapnia, a głównie magnezu, ogranicza pobieranie siarczanów przez rośliny.

Tab. 3. Działanie następce symulowanego kwaśnego deszczu i dolomitu na zawartość różnych form siarki w suchej masie kupkówki pospolitej (% S)
 The consecutive effect of simulated acid rain and dolomite on the content of different forms of sulphur in the dry mass of ordinary cocksfoot (% S)

Obiekt	Po 3 latach stosowania opadu				W 2 lata po zaprzestaniu deszczowania			
	S-SO ₄	S og.	S. org.	$\frac{S \text{ org.}}{S \text{ og.}} \cdot 100$	S-SO ₄	S og.	S. org.	$\frac{S \text{ org.}}{S \text{ og.}} \cdot 100$
S ₀ Ca ₀	0,11	0,28	0,17	60,7	0,11	0,29	0,18	62,1
S ₁ Ca ₀	0,15	0,37	0,22	59,5	0,12	0,31	0,19	61,3
S ₂ Ca ₀	0,32	0,56	0,22	39,3	0,25	0,51	0,26	51,0
S ₀ Ca ₁	0,09	0,27	0,18	66,7	0,10	0,28	0,18	64,3
S ₁ Ca ₁	0,14	0,35	0,21	60,0	0,13	0,34	0,21	61,8
S ₂ Ca ₁	0,23	0,53	0,30	56,6	0,15	0,36	0,21	58,3
S ₀ Ca ₂	0,09	0,25	0,16	64,0	0,07	0,19	0,12	63,1
S ₁ Ca ₂	0,13	0,33	0,20	60,6	0,12	0,32	0,20	62,5
S ₂ Ca ₂	0,22	0,52	0,30	57,7	0,18	0,45	0,27	60,0
NIR (p = 0,01)								
S, Ca	0,007	0,01	0,006	0,60	0,009	0,013	0,008	0,78
S x Ca	0,016	0,06	0,014	1,37	0,02	0,08	0,018	1,59

Pomimo wyraźnego zróżnicowania ilości siarczanów w próbach glebowych pobranych po 2 latach od zakończenia wnoszenia kwaśnego deszczu stwierdzone zawartości jonów SO₄²⁻ były wyraźnie niższe w porównaniu z wartościami oznaczonymi bezpośrednio po zakończeniu deszczowania. Znaczny, około dwukrotny, spadek zawartości siarki siarczanowej był szczególnie widoczny w obiektach, w których stosowano opad o pH 3,2. Na ubytek ten wpływało z jednej strony luksusowe pobieranie siarczanów przez kupkówkę pospolitą (tab. 3), z drugiej zaś większe wymycie tych jonów w głębsze warstwy gleby. W warstwie 20-40 cm zmiany w zawartości siarczanów na skutek następczego wpływu symulowanego opadu były analogiczne jak w przypadku warstwy 0-20 cm. Jednakże zróżnicowanie ich zawartości było w tej warstwie wyraźnie mniejsze.

Wzrost zawartości analizowanych form siarki (S-SO₄, S ogółem, S org.) w s. m. kupkówki pospolitej nie zakończył się również po wyeliminowaniu dopływu jonów SO₄²⁻ w symulowanym opadzie. Wskazują na to wartości tego pierwiastka, uzyskane po dwóch latach od zakończenia deszczowania (tab. 3). Ilości S-SO₄ i S ogółem w s. m. roślin korelowały w znacznym stopniu z ich ilością w glebie. Potwierdza to ścisły związek pomiędzy wysyceniem jonów w kompleksie sorpcyjnym gleby a składem jono- wym roślin. Świadczy również o tym, że negatywny wpływ kwaśnych opadów na środowisko roślinne wiąże się w znacznym stopniu z oddziaływaniem pośrednim poprzez glebę. W dwa lata po zaprzestaniu stosowania kwaśnego opadu - podobnie jak w okresie deszczowania - w największym stopniu wzrosła w s. m. kupkówki pospolitej zawartość siarki siarczanowej. Następcze oddziaływanie kwaśnego deszczu zaznaczyło

się najbardziej w obiektach bez dolomitu, w których stosowano opad o pH 3,2. W analizowanych glebach z tych obiektów ilości $S-SO_4$ po dwuletnim działaniu następczym opadu o pH 3,2 były ponad dwukrotnie wyższe (0,25% S) w stosunku do obiektów kontrolnych (0,11% S). Należy zaznaczyć, że zwyżka ta, podobnie jak w badanej glebie, była jednakże wyraźnie niższa w porównaniu z wartościami SO_4^{2-} stwierdzonymi w ostatnim roku stosowania deszczowania (0,32% S). W efekcie ponad dwukrotnego wzrostu siarczanów przy 76% zwyżce S ogółem i 44% S org. istotnemu obniżeniu uległa wartość procentowego stosunku S org./S og. (51,0) w odniesieniu do wartości tej proporcji w obiektach kontrolnych (62,1). Wykorzystanie siarczanów do tworzenia związków organicznych było również efektywniejsze w stosunku do okresu, w którym zakończono trzyletnie stosowanie opadu (39,3%). W obiektach nie wapnowanych deszczowanych przez 3 lata opadem o pH 3,8 (S_1Ca_0) działanie następcze zaznaczyło się w minimalnym stopniu. Wzrost oznaczanych form siarki w stosunku do wartości z obiektów kontrolnych kształtował się na poziomie zbliżonym do wielkości półprzebiegów ufnosci. Badania prowadzone w terenach o małym zanieczyszczeniu związkami siarki wykazują także znikomy ich wpływ na zmiany składu chemicznego roślin (za 4).

W obiektach wapnowanych następcze działanie kwaśnego deszczu, wyrażające się istotnie wyższą zawartością $S-SO_4$ i S ogółem w stosunku do zawartości tych form siarki w obiektach kontrolnych, wystąpiło w wyniku stosowania opadu zarówno o pH 3,8, jak i 3,2. Zawartość siarki siarczanowej średnio dla obydwu poziomów wapnowania (Ca_1 , Ca_2) była wyższa o około 47% w serii S_1 i niemal dwukrotnie w serii S_2 w stosunku do zawartości siarczanów w obiektach kontrolnych. Analogiczne wartości dla siarki ogółem wynoszą odpowiednio 40% i 72%. Należy również podkreślić, że w serii doświadczalnej, w której wnoszono opad o pH 3,2 (S_2), wzrost zawartości $S-SO_4$ i S ogółem w s. m. kupkówki pospolitej był wyraźnie niższy w stosunku do wartości stwierdzonych bezpośrednio po zakończeniu deszczowania. W przypadku siarki organicznej wyraźny jej wzrost w wyniku następczego oddziaływania kwaśnego opadu utrzymał się w roślinach z serii z wyższą dawką dolomitu. W rezultacie zahamowanie procesu włączania siarczanów w związki organiczne w roślinach z obiektów wapnowanych wystąpiło tylko w stopniu nieznacznym.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Istotnie wyższe zawartości podstawowych form siarki w glebie i w roślinie testowej, spowodowane stosowaniem kwaśnego deszczu, utrzymują się nadal na mało zmienionym poziomie jeszcze co najmniej przez dwa sezony wegetacyjne od zakończenia deszczowania. Świadczy o tym porównanie oznaczonych zawartości $S-SO_4$ i S ogółem w glebie oraz $S-SO_4$, S ogółem i S org. w s. m. kupkówki pospolitej otrzymanych po 3 latach stosowania symulowanego kwaśnego deszczu o pH 3,8 i 3,2 z wartościami analizowanych form siarki uzyskanymi w 2 lata po wyeliminowaniu deszczowania. Następczy wpływ stosowania kwaśnego opadu objawiał się w istotnie

wyższych wartościach oznaczonych form siarki - w tym głównie siarczanów - w glebie oraz w roślinie testowej. W efekcie rośliny, zwłaszcza z obiektów bez dolomitu, deszczowane opadem o pH 3,2 cechowały się znacznie obniżonym procentowym udziałem S org. do S ogółem. W roślinach z obiektów wapnowanych zahamowanie procesu włączenia siarczanów w związki organiczne wystąpiło w niewielkim stopniu. Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Zawartość siarki siarczanowej i ogółem w glebie i w roślinie testowej uległa wyraźnemu obniżeniu po wyeliminowaniu dopływu jonów SO_4^{2-} z symulowanym opadem o pH 3,8 i 3,2, ale ilości oznaczonych form siarki były nadal wyraźnie wyższe w porównaniu z ilościami S- SO_4 i S og. w obiektach kontrolnych.

2. Utrzymywanie się negatywnych skutków następczego wpływu kwaśnego opadu, głównie o pH 3,2, wyrażało się znacznie niższym procentowym udziałem S org. w odniesieniu do S og. w s. m. kupkówki pospolitej.

3. Wapnowanie dolomitem wywiera korzystny wpływ na przemiany siarki w roślinach.

PIŚMIENNICTWO

1. Barney P. E., Bush L. P., Leggett J. E.: Sulphur Accumulation in Tall Fescue, Orchardgrass, and Alfalfa. *Agron. J.*, 76, 1984.
2. Boratyński K., Grom A., Ziętecka M.: Badania nad zawartością siarki w glebie. *Cz. I. Roczn. Glebozn.*, 26, 3, 1975.
3. Butters B., Chenery E. M.: A Rapid Method for the Determination of Total Sulphur in Soils and Plants. *Analyst*, 84, 1959.
4. Dechnik I., Gliński J., Kaczor A.: Określenie możliwości doboru wskaźników roślinnych do oceny stopnia zagrożenia środowiska rolniczego kwaśnymi opadami. *Prob. Agrof.*, 63, 1991.
5. Kaczor A.: Możliwości wykorzystania niektórych właściwości gleby w ocenie stopnia zanieczyszczenia środowiska kwaśnymi opadami. *Cz. I. Siarka w glebie. Roczn. Glebozn.*, 45, 3/4, 1994.
6. Kaczor A.: Plant Indexes in the Evaluation of the Degree of Environment Pollution with Acid Rainfalls. Part I. The Effect of Environment of Plant Development Shaped with Acid Rainfall and Dolomite on the Yield of Ordinary Cocksfoot (*Dactylis glomerata* L.). *Pol. J. of Soil Sci.*, 26, 2, 1993.
7. Motowicka-Terelak T., Dudka S.: Degradacja chemiczna gleb zanieczyszczonych siarką i jej wpływ na rośliny uprawne. *Wyd. IUNG, Puławy* 1991.
8. Rejman-Czajkowska M.: Badania nad siarką w literaturze gleboznawczej. *PNR*, 4, 1971.
9. Singh B. R., Abrahamsen G., Stuanes A.: Effect of Simulated Acid Rain on Sulphate Movement in Acid Forest Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 1980.
10. Siuta J., Rejman-Czajkowska M. (red.): Siarka w biosferze. *PWRiL, Warszawa* 1980.
11. Stigliani M. W.: Changes in Valued Capacities of Soil and Sediments as Indicators of Non-Linear and Time - Delayed Environmental Effects. *Environmental Monitoring and Assessment*, 10, 1988.
12. Terelak H., Pondel H.: Intensyfikacja nawożenia mineralnego a wymywanie składników chemicznych z gleb. *Aura*, 8, 1989.

SUMMARY

The purpose of the studies was to determine the consecutive effect of three-year-long spray irrigation of ordinary cocksfoot with a simulated rainfall on the level of different forms of sulphur in the soil and in the tested plant. The studies show that interruption for two years of the further inflow of sulphur ions introduced with the simulated acid rainfall did not eliminate the negative effects of this phenomenon in the soil or in the

plant. Maintenance of the consecutive effect of acid rain - mainly by pH 3.2 - was shown in clearly higher contents of S-SO₄ and S totally in the soil and in the plant as compared to the quantities in the control. This effect was also manifested in a drop of the proportion of organic sulphur in relation to total sulphur in the dry mass of ordinary cockfoot. In the plants from the objects with dolomite the inhibition of the process of introducing sulphates into organic compounds occurred in a lesser degree.