

NASTĘPCZE ODDZIAŁYWANIE SYMULOWANEGO KWAŚNEGO OPADU NA ZAWARTOŚĆ SIARKI SIARCZANOWEJ I OGÓŁEM W GLEBIE BRUNATNEJ

Adam Kaczor, Marzena S. Brodowska

Katedra Chemii Rolnej, Akademia Rolnicza w Lublinie

Wstęp

W ostatnich latach w Polsce ilość emitowanych związków siarki do atmosfery uległa istotnemu obniżeniu, co może wpłynąć na zachwianie bilansu tego składnika w glebach uprawnych [GUS 1976, 1981, 1986, 1991–95; TERELAK i in. 1995]. Jednakże niektórzy autorzy sugerują [STIGLIANI 1988], że na skutek następczego wpływu negatywne zjawiska wynikające z oddziaływania kwaśnych opadów na środowisko – w tym podwyższona zawartość siarczanów w glebach – nie ulegną w najbliższym czasie widocznemu zmniejszeniu.

Celem prezentowanych badań było prześledzenie następczego działania trzyletniego deszczowania kupkówki pospolitej – w warunkach stosowania dolomitu i bez dolomitu – na poziom siarki siarczanowej i ogółem w glebie brunatnej wytworzonej z lessu.

Materiały i metodyka

Podstawę badań stanowił materiał glebowy pobrany z ośmioletniego polowego doświadczenia wegetacyjnego, przeprowadzonego w latach 1989–1996. Doświadczenie to założono metodą bloków kompletnie zrandomizowanych na glebie brunatnej wytworzonej z lessu o składzie granulometrycznym pyłu zwykłego. Gleba przed rozpoczęciem badań charakteryzowała się lekko kwaśnym odczynem, bardzo wysoką zasobnością w fosfor przyswajalny, wysoką w potas i średnią w magnez przyswajalny. Zawartość siarki siarczanowej była niska. Rośliną doświadczalną była kupkówka pospolita, zbierana trzykrotnie w czasie wegetacji. W pierwszych trzech latach prowadzenia eksperymentu (1989–1991) deszczowano roślinę testową symulowanym opadem o zróżnicowanym pH według schematu:

- | | |
|--------------|--------------|
| 1. S_0Ca_0 | 5. S_1Ca_1 |
| 2. S_1Ca_0 | 6. S_2Ca_1 |
| 3. S_2Ca_0 | 7. S_0Ca_2 |

| | | | |
|----|-----------|----|-----------|
| 4. | S_0Ca_1 | 8. | S_1Ca_2 |
| | | 9. | S_2Ca_2 |

gdzie:

- S_0 – deszczowanie wodą o pH 7,1 ($\pm 0,1$); sprinkling with water of pH 7.1 (± 0.1);
- S_1 – deszczowanie kwaśnym roztworem o pH 3,8 ($\pm 0,05$); sprinkling with acid solution of pH 3.8 (± 0.05);
- S_2 – deszczowanie kwaśnym roztworem o pH 3,2 ($\pm 0,05$); sprinkling with acid solution of pH 3.2 (± 0.05);
- Ca_0 – bez wapnowania; without liming;
- Ca_1 – wapnowanie dolomitem wg 0,5 Hh – 0,85 t $CaO \cdot ha^{-1}$; liming with dolomite according to 0.5 Hh – 0.85 t $CaO \cdot ha^{-1}$;
- Ca_2 – wapnowanie dolomitem wg 1,0 Hh – 1,7 t $CaO \cdot ha^{-1}$; liming with dolomite according to 1 Hh – 1.7 t $CaO \cdot ha^{-1}$.

Z symulowanym opadem wprowadzano rocznie w postaci H_2SO_4 30 (S_1) i 60 (S_2) kg $S \cdot ha^{-1}$. Średnia ilość siarki pochodzącej z naturalnych opadów w okresie prowadzenia doświadczenia wynosiła 14 kg $S \cdot ha^{-1} \cdot rok^{-1}$. Szczegółowa metodologia dotycząca tej części badań zamieszczona jest w innej pracy KACZORA [1993]. W następnych pięciu latach (1992–1996) doświadczenie prowadzono w takim samym układzie, jednakże w tym okresie nie stosowano deszczowania symulowanym opadem.

W trakcie prowadzenia eksperymentu próby glebowe do oznaczeń zawartości siarki siarczanowej i ogółem pobierano w następujących terminach: w roku 1989 przed założeniem doświadczenia; w roku 1991 po zebraniu trzeciego pokosu trawy, w momencie zakończenia stosowania symulowanego opadu; w roku 1994 po trzyletnim działaniu następczym symulowanych deszczów oraz w roku 1996 po pięcioletnim działaniu następczym symulowanego deszczu. Próby glebowe pobierano z każdego poletka z warstwy 0–20 cm i 20–40 cm. W próbach glebowych z poszczególnych poletek siarkę siarczanową oznaczono metodą nefelometryczną według przepisu Bardsleya i Lancastera [BORATYŃSKI i in. 1975], a siarkę ogółem metodą BUTTERSA i CHENERY [1959]. Wpływ czynników doświadczalnych (pH symulowanego opadu – S, dawka dolomitu – Ca) na zawartość analizowanych form siarki w glebie oceniono metodą analizy wariancji dla doświadczeń czynnikowych z zastosowaniem półprzedziałów ufności Tukeya.

Wyniki i dyskusja

Trzyletnie deszczowanie kupkówki pospolitej symulowanym kwaśnym opadem spowodowało istotny wzrost siarki siarczanowej i ogółem w obu analizowanych warstwach gleby (tab. 1, 2). Skala tego wzrostu była zróżnicowana w zależności od formy analizowanego pierwiastka, jego stężenia w opadzie, dawki dolomitu oraz od warstwy gleby. Najwyższa zwyżka wystąpiła w przypadku siarczanów w powierzchniowej warstwie gleby w obiektach bez dolomitu, deszczowanych opadem o pH 3,2. W omawianych obiektach zawartość siarki siarczanowej wzrosła prawie czterokrotnie w stosunku do ilości w serii kontrolnej i ponad trzykrotnie w odniesieniu do stanu przed rozpoczęciem badań. Konsekwencją tego wzrostu była zmiana klasy zasobności gleby w siarkę siarczanową z niskiej na wysoką

[TERELAK i in. 1995].

Po trzech latach od zakończenia deszczowania zawartość siarczanów i siarki ogółem w obu analizowanych warstwach gleby w serii deszczowanej w I fazie badań (1989–1991) opadem o pH 3,8 i 3,2 była wyraźnie niższa, ale nadal różniła się istotnie w zależności od obiektu doświadczalnego. Jednakże w tym okresie prowadzenia eksperymentu większe zróżnicowanie S ogółem, a zwłaszcza S-SO₄ wystąpiło w warstwie 20–40 cm. Potwierdza to fakt, że jony siarczanowe ulegają w bardzo ograniczonym zakresie sorpcji, stąd też przemieszczają się łatwo w głębsze warstwy gleby [SINGH i in. 1980; SYKUT 1993; STRZYSZCZ 1996]. Na obniżenie zawartości siarczanów w powierzchniowej warstwie gleby wpłynęło zapewne również luksusowe ich pobieranie przez kupkówkę pospolitą [KACZOR, DECHNIK 1996]. W efekcie oddziaływania wyżej wymienionych czynników – po pięciu latach od zakończenia wprowadzania jonów siarczanowych w opadzie – zawartość S-SO₄ w warstwie ornej gleby (0–20 cm) nie wykazywała już zróżnicowania w zależności od pH deszczu i dawki dolomitu. W rezultacie gleba z tej warstwy we wszystkich obiektach doświadczalnych osiągnęła stan zbliżony do wartości odnotowanych przed rozpoczęciem badań i znalazła się w klasie o niskiej zasobności w siarkę przyswajalną [TERELAK i in. 1995].

Tabela 1; Table 1

Następczy wpływ symulowanego kwaśnego deszczu – w warunkach stosowania dolomitu i bez dolomitu – na zawartość w glebie (warstwa 0–20 cm) siarki siarczanowej i ogółem (mg S·kg⁻¹)

The after-effect of simulated acid rain – at loming with dolomite and without dolomite – on the content of sulphate sulphur and total sulphur in the soil (0–20 cm layer) (mg S·kg⁻¹)

| Obiekt * Treatment * | S-SO ₄ | | | S ogółem; Total S | | |
|---|---|---|--|---|---|--|
| | po 3 latach stosowania symulowane- go opadu after 3 years of simulated acid rain ap- plication | w 3 lata po zaprzesta- niu desz- czowania 3 years after sprinkling cease | w 5 lat po zaprzesta- niu desz- czowania 5 years after sprinkling cease | po 3 latach stosowania symulowane- go opadu after 3 years of simulated acid rain application | w 3 lata po zaprzes- taniu desz- czowania 3 years after sprinkling cease | w 5 lat po zaprzesta- niu desz- czowania 5 years after sprinkling cease |
| S ₀ Ca ₀ | 12,2 | 13,0 | 11,5 | 150,0 | 139,1 | 143,5 |
| S ₁ Ca ₀ | 30,1 | 16,1 | 12,8 | 235,1 | 211,7 | 204,3 |
| S ₂ Ca ₀ | 47,2 | 17,0 | 13,7 | 231,4 | 212,1 | 201,0 |
| S ₀ Ca ₁ | 13,2 | 12,0 | 10,3 | 152,3 | 131,2 | 127,1 |
| S ₁ Ca ₁ | 23,0 | 15,1 | 12,2 | 232,5 | 216,1 | 212,5 |
| S ₂ Ca ₁ | 41,0 | 16,4 | 13,1 | 238,1 | 229,5 | 225,3 |
| S ₀ Ca ₂ | 11,5 | 10,0 | 9,0 | 149,4 | 120,3 | 117,1 |
| S ₁ Ca ₂ | 22,3 | 11,5 | 11,7 | 219,0 | 213,2 | 207,5 |
| S ₂ Ca ₂ | 35,0 | 13,8 | 12,3 | 245,3 | 225,6 | 220,3 |
| NIR _{0,01} ; LSD _{0,01} | | | | | | |
| S ₀ Ca | 0,70 | 0,65 | n.i.; n.s. | 5,72 | 6,10 | 5,85 |
| S x Ca | 1,65 | 1,53 | n.i.; n.s. | 13,35 | 14,24 | 13,65 |
| Przed dośw. Before exper. | 14,1 | | | 218,0 | | |

* Oznaczenia jak w schemacie doświadczenia; Explanations as in the scheme of experiment

Tabela 2; Table 2

Następczy wpływ symulowanego kwaśnego deszczu w warunkach stosowania dolomitu i bez dolomitu na zawartość w glebie (warstwa 20–40 cm) siarki siarczanowej i ogółem (mg S·kg⁻¹)

The after-effect of simulated acid rain – at liming with dolomite and without dolomite – on the content of sulphate sulphur and total sulphur in the soil (20–40 cm layer) (mg S·kg⁻¹)

| Objekt * Treatment * | S-SO ₄ | | | S ogółem; Total S | | |
|--------------------------------|---|---|--|--|---|--|
| | po 3 latach stosowania symulowane- go opadu after 3 years of simulated acid rain application | w 3 lata po zaprzes- taniu deszczo- wania 3 years after sprinkling cease | w 5 lat po zaprzes- taniu deszczo- wania 5 years after sprinkling cease | po 3 latach stosowania symulowa- nego opadu after 3 years of simulated acid rain application | w 3 lata po zaprzes- taniu deszczo- wania 3 years after sprinkling cease | w 5 lat po zaprzes- taniu deszczo- wania 5 years after sprinkling cease |
| S ₀ Ca ₀ | 19,2 | 16,9 | 16,5 | 162,1 | 158,3 | 158,0 |
| S ₁ Ca ₀ | 23,5 | 20,1 | 19,4 | 177,3 | 172,4 | 171,3 |
| S ₂ Ca ₀ | 29,0 | 24,1 | 24,2 | 176,2 | 181,5 | 182,4 |
| S ₀ Ca ₁ | 16,5 | 14,2 | 12,9 | 150,0 | 141,0 | 138,3 |
| S ₁ Ca ₁ | 21,0 | 18,5 | 18,0 | 145,1 | 158,2 | 165,1 |
| S ₂ Ca ₁ | 30,5 | 22,0 | 21,5 | 199,3 | 192,3 | 195,5 |
| S ₀ Ca ₂ | 16,8 | 14,3 | 12,5 | 120,8 | 132,7 | 139,7 |
| S ₁ Ca ₂ | 18,5 | 17,5 | 16,9 | 190,3 | 185,1 | 188,4 |
| S ₂ Ca ₂ | 28,0 | 21,2 | 20,3 | 212,4 | 210,4 | 214,3 |
| NIR (p=0,01) LSD (p=0.01) | | | | | | |
| S, Ca | 0,62 | 0,75 | 0,83 | 3,58 | 4,12 | 4,51 |
| S x Ca | 1,49 | 1,76 | 1,95 | 8,35 | 9,60 | 10,52 |
| Przed dośw. Before exper. | 17,8 | | | 167,3 | | |

* Oznaczenia jak w schemacie doświadczenia; Explanations as in the scheme of experiment

Po pięcioletnim działaniu następczym symulowanego kwaśnego deszczu utrzymało się natomiast zróżnicowanie w zawartości S ogółem w glebie (warstwa 0–20 cm) oraz S-SO₄ i S ogółem (warstwa 20–40). Wyraziło się ono istotnie wyższą zawartością wymienionych form siarki w glebie z obiektów deszczowanych w I części badań kwaśnym opadem (S₁, S₂) w porównaniu do wartości z obiektów kontrolnych (S₀). Ogólnie należy stwierdzić, że w warunkach prowadzonych badań następcze oddziaływanie kwaśnych opadów wpływało korzystnie na stan zasobności gleb w siarkę, co w efekcie poprawiało zaopatrzenie roślin w ten składnik [KACZOR, DECHNIK 1996].

Wnioski

1. Następczy wpływ kwaśnych opadów wyraził się występowaniem wyższych zawartości siarki siarczanowej i ogółem w glebie, co poprawiało jej zasob-

ność w ten składnik.

2. Wyższe zawartości siarki siarczanowej w powierzchniowej warstwie gleby (0–20 cm) utrzymywały się przez 3 sezony wegetacyjne od zakończenia deszczowania.
3. Zawartość siarki ogółem w warstwie gleby 0–20 cm oraz siarki siarczanowej i ogółem w warstwie 20–40 cm utrzymuje się na istotnie wyższym poziomie co najmniej przez 5 lat od wyeliminowania dopływu jonów SO_4^{2-} z opadem.

Literatura

BORATYŃSKI K., GROM A., ZIĘTECKA M. 1975. *Badania nad zawartością siarki w glebie. Cz. I. Badania metodyczne nad oznaczaniem siarki siarczanowej w glebach*. Roczn. Gleb. 26(3): 121–138.

BUTTERS B., CHENERY E.M. 1959. *A rapid method for the determination of total sulphur in soil and plants*. Analyst. 84: 239–245.

GUS. 1976, 1981, 1986, 1991–1995. *Ochrona środowiska i gospodarka wodna*. Warszawa.

KACZOR A. 1993. *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): 143–149.

KACZOR A., DECHNIK I. 1996. *Następczy wpływ symulowanego kwaśnego deszczu na zawartość siarki w glebie i roślinie*. Annales UMCS, ser. E, 51(13): 87–93.

SINGH B.R., ABRAHAMSEN G., STUANES A. 1980. *Effect of simulated acid rain on sulphate movement in acid forest soils*. Soil Sci. Soc. Am. J. 44: 75–80.

STIGLIANI M.W. 1988. *Changes in valued capacities of soil and sediments as indicators of non-linear and time-delayed environmental effects*. Environmental Monitoring and Assessment 10: 245–307.

STRZYSZCZ Z. 1996. *Sulphur deposition to the upper layer of soil dependent on its pH*. Arch. Ochr. Środ. 3–4: 115–124.

SYKUT S. 1993. *Dynamika procesu wymywania składników mineralnych z gleb w doświadczeniu lizymetrycznym. Cz. I. Aniony*. Pam. Puł. 103: 11–35.

TERELAK H., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., STUCZYŃSKI T., BUDZYŃSKA K. 1995. *Zawartość metali ciężkich i siarki w glebach użytków rolnych Polski oraz ich zanieczyszczenie tymi składnikami*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 418: 45–60.

Słowa kluczowe: siarka siarczanowa i ogółem, symulowany kwaśny deszcz, gleba brunatna

Streszczenie

W wieloletnich badaniach polowych z kupkówką pospolitą przeanalizowano następczy wpływ symulowanego kwaśnego deszczu na zawartość siarki siarczanowej i ogółem w glebie brunatnej wytworzonej z lessu. Uzyskane wyniki pozwalają

na stwierdzenie, że następczy wpływ kwaśnego opadu wykazał utrzymywanie się istotnie wyższych zawartości oznaczanych form siarki przez okres od 3 do 5 lat od wyeliminowania dopływu jonów SO_4^{--} z symulowanym deszczem.

AFTER-EFFECT OF SIMULATED ACID RAIN
ON THE CONTENT OF SULPHATE SULPHUR AND TOTAL SULPHUR
IN THE BROWN SOIL

Adam Kaczor, Marzena S. Brodowska

Department of Agricultural Chemistry, Agricultural University, Lublin

Key words: sulphate and total sulphur, simulated acid rain, brown soil

Summary

The after-effect of simulated acid rain on the content of sulphate sulphur and total sulphur in the brown soil developed from loess was analyzed in many – years' field experiments with orchard grass. Obtained results indicate the after-effect of acid rain expressed in maintaining essentially higher contents of tested sulphur forms for 3 to 5 years after elimination on the inflow of SO_4^{--} ions with simulated rain.

Dr hab. Adam **Kaczor**, prof. AR
Katedra Chemii Rolnej
Akademia Rolnicza
ul. Akademicka 15
20-950 LUBLIN