

ADAM KACZOR

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA NIEKTÓRYCH WŁAŚCIWOŚCI GLEBY W OCENIE STOPNIA ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA KWAŚNYMI OPADAMI Cz. I. SIARKA W GLEBIE

Katedra Chemii Rolnej Akademii Rolniczej w Lublinie

WSTĘP

W ostatnim okresie nastąpiło w Polsce znaczne rozszerzenie się strefy oddziaływania kwaśnych opadów. Na około 1/3 powierzchni kraju pH opadów wynosi 4,1, a na ponad połowie – 4,3 [Denis-Lampereur 1983; Strzyszc 1990]. Oddziaływanie SO_2 , a szczególnie kwaśnych opadów, na właściwości użytkowanych rolniczo gleb podejmowane jest w nielicznych pracach [Abboud, Turchenek 1990; Dechnik, Gliński, Kaczor 1991; Motowicka-Terelak 1989; Warteresiewicz 1979]. W większości z nich zwraca się uwagę na duże możliwości wykorzystania zmian we właściwościach gleb i roślin jako wskaźnika oceny stanu zagrożenia środowiska kwaśnymi opadami. Opublikowane dane dotyczą przede wszystkim zależności między zmianami w roślinach a stężeniem dwutlenku siarki w atmosferze [Dechnik, Gliński, Kaczor 1991]. Celem prezentowanych badań było natomiast:

– ustalenie wpływu symulowanego kwaśnego deszczu – w warunkach wapnowania dolomitem i bez dolomitu – na zmiany w zawartości siarki siarczanowej i ogółem w glebie;

– określenie możliwości wykorzystania tych zmian jako wskaźników oceny zanieczyszczenia środowiska kwaśnymi opadami.

MATERIAŁ I METODYKA

Badano chemicznie próby glebowe uzyskane ze ściśłego, trzyletniego, polowego doświadczenia vegetacyjnego. Doświadczenie założono na glebie brunatnej wytworzonej z lessu, o składzie granulometrycznym pyłu zwykłego. Gleba charakteryzowała się lekko kwaśnym odczynem, bardzo wysoką zasobnością w fosfor przyswajalny, wysoką w potas i średnią w magnez przyswajalny. Średnia zawartość siarki siarczanowej w glebie całego pola doświadczalnego wynosiła 1,41 mg S na 100 g, a ogólnej 21,78 mg S na 100 g (warstwa 0–20 cm). W warstwie 20–40 cm wartości te wynosiły odpowiednio: 1,78 i 16,67 mg S na 100 g.

Rośliną testową była kupkówka pospolita (*Dactylis glomerata* L.) odmiany Motycka, zbierana trzykrotnie w czasie vegetacji. Doświadczenie, prowadzone w latach 1989–1991, założono metodą bloków kompletnie zrandomizowanych, według schematu zamieszczonego w tabeli 1.

Powierzchnia poletka doświadczalnego wynosiła 4 m². Wapnowanie przeprowadzono jednokrotnie przed siewem kupkówki zgodnie ze schematem doświadczenia. Nawożenie NPK w postaci NH₄NO₃, Ca(H₂PO₄)₂ i 60-proc. KCl wnoszono corocznie we wszystkich obiektach w następującej ilości: 180 kg N, 26 kg P i 100 kg K na ha. Każdego roku w trakcie vegetacji jeden raz w tygodniu deszczowano rośliny zgodnie z załączonym schematem (tab. 1). W ciągu trzech lat wykonano 60 deszczowań, po 20 rocznie. Przy jednokrotnym zabiegu wnoszono 12,5 mm opadu (50 dm³ · 4 m⁻²). Do deszczowania użyto wody o pH 7,1, pobieranej ze studni głębinowej. Roztwory o pH 3,8 i 3,2 sporządzano mieszając wodę w odpowiedniej proporcji z kwasem siarkowym. Roztwór o pH 3,8 zawierał 12 mg S · dm⁻³, a o pH 3,2 – 24 mg S · dm⁻³. Zatem z symulowanymi opadami wprowadzano rocznie w postaci H₂SO₄ 30 (S₁) i 60 (S₂) kg S na ha. Średnia ilość siarki pochodzącej z naturalnych opadów w okresie prowadzenia doświadczenia wynosiła 14,7 kg S na ha/rok. Odczyn naturalnego opadu wahał się w zakresie 4,9–6,2 pH (średnio 5,3).

Przed założeniem doświadczenia oraz po zebraniu III pokosu trawy w trzech analizowanych latach pobierano z każdego poletka próby glebowe z dwu warstw: 0–20 i 20–40 cm. Oznaczenia obu form siarki wykonano w próbach glebowych z pojedynczych poletek. Siarkę siarczanową oznaczono metodą nefelometryczną według przepisu Bardsleya i Lancastera [Boratyński, Grom, Ziętecka 1975], a siarkę ogólną metodą Buttersa-Chenery [1959]. Wpływ czynników doświadczalnych na zawartość obu form siarki w glebie oceniono metodą analizy wariancji z zastosowaniem półprzedziałów ufności Tukey'a. Zależności między zawartością siarki w glebie (y) a odczynem i ilością siarczanów w symulowanym opadzie (x) oceniono metodą korelacji i regresji. Współczynniki korelacji (r) i regresji (b) obliczono dla zależności prostoliniowej pierwszego stopnia $y = bx + c$.

TABELA 1. Wpływ symulowanego kwaśnego opadu i wapnowania dolomitem na zawartość w glebie siarki siarczanowej i ogólnej [mg S na 100 g]
Influence of simulated acid rain and liming with dolomite on content of sulphate sulphur and total sulphur in the soil [mg S per 100 g]

Objekt* Treat- ment*	Głębokość – Depth											
	0–20 cm						20–40 cm					
	S-SO ₄			S og. – Total S			S-SO ₄			S og. – Total S		
	1989	1990	1991	1989	1990	1991	1989	1990	1991	1989	1990	1991
S ₀ Ca ₀	1,38	1,26	1,22	18,0	17,8	15,0	1,80	1,65	1,92	14,2	15,3	16,2
S ₁ Ca ₀	1,81	2,40	3,01	20,5	32,1	23,5	1,82	2,00	2,35	15,3	17,2	17,7
S ₂ Ca ₀	2,25	3,75	4,72	20,0	22,9	23,1	2,00	2,50	2,90	15,5	17,6	17,6
S ₀ Ca ₁	1,41	1,35	1,32	17,5	16,8	15,2	1,75	1,70	1,65	12,4	14,9	15,0
S ₁ Ca ₁	2,10	2,45	2,30	19,6	22,8	23,2	1,86	1,80	2,10	13,3	13,1	14,5
S ₂ Ca ₁	2,30	3,60	4,10	19,0	23,5	23,8	2,20	2,70	3,05	15,9	18,7	19,9
S ₀ Ca ₂	1,30	1,20	1,15	18,4	18,1	14,9	1,92	1,80	1,68	9,9	12,1	12,0
S ₁ Ca ₂	2,08	2,15	2,23	17,3	20,4	21,9	1,85	1,80	2,20	14,7	17,6	19,0
S ₂ Ca ₂	2,20	3,00	3,50	18,7	22,0	24,5	1,68	1,85	2,80	15,2	19,3	21,2
NIR – LSD (p=0,01)												
S, Ca, L	0,06		0,54			0,06			0,33			
S x Ca; S x L	0,14		1,26			0,14			0,77			
Ca x L	0,14		n.s.			0,14			0,77			
S x Ca x L	0,27		n.s.			0,28			1,54			

* S₀ – deszcz o pH 7,1; S₁ – deszcz o pH 3,8; S₂ – deszcz o pH 3,2; Ca₀ – bez wapnowania; Ca₁ – 0,85 t CaO na ha w formie dolomitu (wg 0,5 Hh); Ca₂ – 1,7 t CaO na ha (wg 1,0 Hh); L – lata; n.s. – różnice nieistotne.

S₀ – rainfall pH 7,1; S₁ – rainfall pH 3,8; S₂ – rainfall pH 3,2; Ca₀ – without dolomite; Ca₁ – 0,85 t CaO per ha in dolomite (acc. to 0,5 Hh); Ca₂ – 1,7 t CaO per ha in dolomite (acc. to 1,0 Hh); L – years; n.s. – not significant differences.

WYNIKI BADAŃ

W ciągu trzech lat doświadczenia istotnie wzrosła zawartość siarczanów w warstwie 0–20 cm w obiektach deszczowanych kwaśnym opadem (S₁ i S₂) w stosunku do kombinacji kontrolnych (S₀) – tabela 1. Natomiast w obiektach serii S₀ w drugim i trzecim roku badań zanotowano niewielki spadek S-SO₄ w porównaniu z rokiem pierwszym.

Deszczowanie roślin symulowanym opadem wpłynęło istotnie na wzrost zawartości siarczanów w glebie, a wapnowanie dolomitem – na ich obniżenie. W serii S₀ średnia koncentracja S-SO₄ wynosiła ok. 1,3 mg S na 100 g, w S₁ – ok. 2,3 mg S na 100 g, a w serii S₂ ok. 3,3 mg S na 100 g gleby. Z przytoczonych wartości wynika, że deszczowanie roślin opadem o pH 3,8 spowodowało niemal 80-proc. wzrost siarczanów w stosunku do kombinacji kontrolnych. W przypadku opadu o pH 3,2 wzrost ten był ponad 2,5-krotny. Zależność tę obserwuje się przy każdym poziomie Ca i we wszystkich latach trwania doświadczenia. Obniżenie koncentracji siarczanów w wyniku wapnowania dolomitem zaznaczyło się głównie po trzecim roku doświadczenia i wynosiło ok. 16% w porównaniu z obiektami kontrolnymi (Ca₀).

W warstwie 20–40 cm kierunek zmian w zawartości S-SO₄ – w wyniku oddziaływania czynników doświadczalnych – był analogiczny jak w przypadku warstwy 0–20 cm. Jednakże zróżnicowanie zawartości siarczanów było w tej warstwie znacznie mniejsze.

Zawartość siarki ogólnej w glebie (warstwa 0–20 cm) – podobnie jak w przypadku siarczanów – zwiększała się w seriach S₁ i S₂ w miarę trwania doświadczenia oraz w wyniku deszczowania symulowanym kwaśnym opadem, a ulegała obniżeniu pod wpływem wapnowania dolomitem (tab. 1).

Największe zmiany w koncentracji S_{og.} wystąpiły na skutek oddziaływania kwaśnego opadu. W obiektach deszczowanych opadem o pH 7,1 (S₀) średnia zawartość siarki ogólnej w czasie trwania doświadczenia wynosiła 16,9 mg S na 100 g gleby. Ilość S_{og.} w serii S₁ wzrosła średnio do 21,4 mg/100 g, a w serii S₂ do 22 mg/100 g gleby. Jest to wzrost odpowiednio o 26,6 i 30,2% w porównaniu z obiektami kontrolnymi (S₀). Zawartość S ogólnej obniżyła się pod wpływem wapnowania. Istotny spadek tego pierwiastka wystąpił w kombinacjach wapnowanych wyższą dawką nawozu (Ca₂).

W warstwie 20–40 cm, w obiektach kontrolnych S₀Ca₀, zawartość siarki ogólnej po pierwszym roku badań wynosiła ok. 14 mg S na 100 g gleby i była ponad 20% niższa niż w warstwie 0–20 cm. Po zakończeniu badań więcej siarki ogólnej stwierdzono w warstwie 20–40 cm. Wpływ czynników doświadczalnych na koncentrację S_{og.} w tej warstwie był wyraźny i analogiczny do zmian odnotowanych w próbach glebowych z poziomu 0–20 cm.

Wykazano wysoką zależność między ilością siarki w symulowanym opadzie i jego odczynem a zawartością S-SO₄ i S_{og.} w glebie (tab. 2). W warstwie 0–20 cm współczynniki korelacji pomiędzy zawartością siarczanów w opadzie i w glebie były bardzo wysokie ($r_{xy} = 0,95$) i kształtowały się na tym samym poziomie przez cały okres trwania doświadczenia. Wartości r_{xy} i b_{yx} były w pewnym stopniu zależne od poziomu stosowanego Ca i wzrastały w miarę zwiększania dawki dolomitu.

Nieco niższą, ale również istotną korelację ujemną stwierdzono między odczynem wprowadzanego opadu a zawartością S-SO₄ w glebie. Obliczone współczynniki korelacji, w zależności od roku badań i stosowanego poziomu wapna, wahały się od –0,76 do –0,96.

W przypadku analizowania zależności pomiędzy dwiema cechami kwaśnego deszczu a zawartością siarki ogólnej w glebie wyższe współczynniki korelacji i regresji uzyskano dla odczynu opadu. Należy zatem przyjąć, że zawartość siarki siarczanowej w glebie silniej korelowała z zawartością siarczanów w opadzie, a zawartość siarki ogólnej z jego odczynem. W poziomie 20–40 cm wartości r_{xy} i b_{yx} były nieco niższe w stosunku do wartości z poziomu 0–20 cm, a w przypadku siarki siarczanowej wyraźnie rosły w poszczególnych latach badań.

TABELA 2. Zależności między zawartością siarki w symulowanym opadzie (a) [mg S dm⁻³] i jego odczynem (b) (pH)¹⁾ a zawartością S-SO₄ i S og. w glebie [mg S 100 g⁻¹]
Relationships between sulphur content in the simulated rain [mg S dm⁻³] and its reaction (pH) and sulphate sulphur and total sulphur in the soil [mg S 100 g⁻¹]

Rok Year	Zmiane ne ¹⁾	Liczeb. próby Size of sample	Głębokość – Depth							
			0–20 cm				20–40 cm			
			S-SO ₄		S og. Tot. S		S-SO ₄		S og. tot. S	
		r _{xy}	b _{yx}	r _{xy}	b _{yx}	r _{xy}	b _{yx}	r _{xy}	b _{yx}	
1989	a	18	0,95**	0,037	0,53*	0,058	0,68**	0,009	0,76**	0,141
	b		-0,96**	-0,213	-0,55*	-0,348	-0,52*	-0,041	-0,76**	-0,811
1990	a	18	0,96**	0,091	0,87**	0,219	0,87**	0,031	0,77**	0,186
	b		-0,86**	-0,469	-0,94**	-0,36	-0,70**	-0,144	-0,69**	-0,951
1991	a	18	0,95*	0,119	0,91**	0,358	0,93**	0,049	0,77**	0,214
	b		-0,86**	-0,617	-0,99**	-2,22	-0,78**	-0,234	-0,71**	-1,14
1989	a	54	0,84**	0,082	0,73**	0,212	0,73**	0,030	0,67**	0,180
-1991	b		-0,77**	-0,433	-0,79**	-1,31	-0,60**	-0,140	-0,62**	-0,963
Poziom Ca – Ca level ²⁾										
Ca ₀	a	18	0,81**	0,095	0,78**	0,220	0,81**	0,095	0,78**	0,220
	b		-0,76**	-0,502	-0,88**	-1,41	-0,76**	-0,502	-0,88**	-1,41
Ca ₁	a	18	0,87**	0,082	0,73**	0,228	0,87**	0,820	0,73**	0,228
	b		-0,80**	-0,426	-0,83**	-1,48	-0,80**	-0,426	-0,83**	-1,48
Ca ₂	a	18	0,98**	0,101	0,91**	0,341	0,98**	0,101	0,91**	0,341
	b		-0,88**	-0,519	-0,98**	-2,08	-0,88**	-0,519	-0,98**	-2,08

Poziom istotności – Significance level = 0,05*, = 0,01**

¹⁾ Wartości w górnych rzędach przedstawiają r_{xy} i b_{yx} w zależności od zawartości S w symulowanym opadzie (a); w dolnych w zależności od jego odczynu (b). The values in the upper line show r_{xy} and b_{yx} depending on sulphate sulphur content in the simulated rain (a); in the lower one – depending of simulated rain reaction (b).

²⁾ Oznaczenia jak w tabeli 1 – Explanations as in Table 1.

DYSKUSJA

Zawartość siarki ogólnej i siarczanowej w glebie przed doświadczeniem była bliska ilości stwierdzanych w Polsce w glebach brunatnych wytworzonych z lessu [Terelak et al. 1988]. Deszczowanie symulowanym opadem gleby obsianej kupkówką pospolitą spowodowało wzrost zawartości siarki siarczanowej i ogólnej w obu badanych warstwach gleby. Wzrost ten zależał głównie od zawartości siarki w kwaśnym deszczu oraz od czasu jego oddziaływania. Otrzymane dane są w dużym stopniu zbieżne z wynikami badań terenowych prowadzonych przez Warteresiewicz [1979] oraz Drozda i Kowalińskiego [1977].

Jak już wspomniano, wzrost zawartości oznaczanych form siarki dotyczył również głębszej warstwy gleby (20–40 cm). Świadczy to o stosunkowo słabej sorpcji jonów siarczanowych przez glebowy kompleks sorpcyjny [Singh, Abrahamsen, Stuanes 1980]. Maksimum sorpcji wymiennej siarczanów przypada na zakres pH od 2 do 4. Sorpcja ta jest w dużym stopniu hamowana w obecności

znacznej ilości jonów wapnia i w warunkach obojętnego pH wymycie siarczanów do głębszych warstw gleby znacznie wzrasta. Wyjaśnia to mniejszą kumulację siarki stwierdzoną w obiektach wapnowanych.

W badaniach wykazano wysoką zależność między zawartością siarczanów w opadzie i jego pH a zawartością S-SO₄ i Sog. w glebie. Ilości siarki siarczanowej w glebie były bardziej skorelowane z ilością siarczanów w opadzie, a siarki ogólnej z jego odczynem. Należałoby brać to pod uwagę w pracach nad zależnościami między właściwościami kwaśnych opadów a kumulacją związków siarki w glebach. Uzyskane dane wskazują na możliwość wykorzystania tych oznaczeń w ocenie stopnia zanieczyszczenia środowiska kwaśnymi opadami. Uzyskane wyniki są również zbieżne z wynikami prac terenowych [Drozd, Kowaliński 1977; Warteresiewicz 1979], w których uchwycono dodatnią zależność pomiędzy zawartością siarczanów i siarki ogólnej w glebie a zawartością SO₂ w atmosferze. Wspomniane istotne zależności miały miejsce we wszystkich obiektach bez względu na dawkę wniesionego dolomitu. Zatem zawartość S-SO₄ i Sog. w glebie może być również wskaźnikiem w przypadku, gdy stosuje się okresowe wapnowanie gleb. Potwierdzają to badania Warteresiewicz [1979] prowadzone na obszarze GOP. Autorka wykazała w nich bardzo wyraźny związek ($r_{xy}=0,87-0,93$) między zawartością siarki siarczanowej i ogólnej w glebie a stężeniem SO₂ w powietrzu, mimo że odczyn analizowanych gleb nie uległ zmianie.

Brak omawianych zależności stwierdzany w innych badaniach [Andruszczak et al. 1984; Terelak, Sadurski 1991] może wynikać m. in. z faktu, że stężenie dwutlenku siarki w powietrzu nie zawsze jest dobrym miernikiem zanieczyszczenia środowiska [Kasina 1976]. Z drugiej strony świadczy on o tym, że badania wpływu antropopresji przemysłowej na zawartość siarki w glebach prowadzone w warunkach polowych są bardzo utrudnione, a interpretacja wyników, choć prawidłowa, bywa często dyskusyjna. Wiąże się to z tym, że ilości S-SO₄ i Sog. w glebach, zwłaszcza uprawnych, kształtowane są równocześnie przez wiele innych czynników, występujących w terenie z różnym nasileniem. Właściwości i skład atmosferycznego kwaśnego opadu odgrywają w tym względzie istotną rolę. Złożoność omawianych zagadnień wymaga ostrożnego wnioskowania i prowadzenia dalszych badań terenowych z tego zakresu.

WNIOSKI

1. Deszczowanie kupkówki pospolitej symulowanym kwaśnym opadem spowodowało istotny wzrost zawartości siarki siarczanowej i ogólnej w obu badanych warstwach gleby. Wzrost ten zależał głównie od pH kwaśnego deszczu oraz od czasu jego oddziaływania.

2. W badaniach wykazano wysoką zależność pomiędzy zawartością siarczanów w opadzie i jego pH a zawartością S-SO₄ i Sog. w glebie. Ilości siarki

siarczanowej w glebie były bardziej skorelowane z ilością siarczanów w opadzie, a siarki ogólnej z odczynem opadu.

3. Uzyskane zależności sugerują, że zmiany w zawartości S-SO₄ i S_{og} w glebie wywołane przez kwaśny deszcz mogą być przydatne jako wskaźniki w ocenie stopnia zanieczyszczenia środowiska kwaśnymi opadami.

LITERATURA

- ABBOUD S. A., TURCHENEK L. W., 1990: Assessment of present and potential effects of acidic and acidifying air pollutants on Alberta soils. Acidic deposition. Sulphur and nitrogen oxides. Chelsea, Michigan: 555–605.
- ANDRUSZCZAK E., KOZUB K., STRĄCZYŃSKI S., RADWAN B., WALCZYK K., 1984: Wpływ emisji fabryki nawozów fosforowych w Ubocku na zawartość fluoru i siarki w glebach i roślinach uprawnych. *Rocz. Glebozn.* 35, 3/4: 117–126.
- BORATYŃSKI K., GROM A., ZIĘTECKA M., 1975: Badania nad zawartością siarki w glebie. Cz. I. *Rocz. Glebozn.* 26, 3: 121–139.
- BUTTERS B., CHENERY E.M., 1959: A rapid method for the determination of total sulphur in soils and plants. *Analyst* 84: 239–245.
- DECHNIK I., GLIŃSKI J., KACZOR A., 1991: Określenie możliwości doboru wskaźników roślinnych do oceny stopnia zagrożenia środowiska rolniczego kwaśnymi opadami. *Prob. Agrofiz.* 63: 1–48.
- DENIS-LAMPEREUR J., 1983: Kwaśne deszcze. *Problemy* 39, 4: 14–17.
- DROZD J., KOWALIŃSKI S., 1977: Zmiany niektórych właściwości gleb pod wpływem zanieczyszczeń emitowanych przez hutę miedzi Legnica. *Rocz. Glebozn.* 28, 2: 49–75.
- KASINA S., 1976: Modyfikacja akcji pomiarowej zanieczyszczenia powietrza w odniesieniu do SO₂. *Biul. IKŚ* 6–7: 17–22.
- MOTOWICKA-TERELAK T., 1989: Badania modelowe nad mechanizmem i skutkami degradacji gleb zanieczyszczonych związkami siarki. Cz. I. Zmiany właściwości chemicznych gleby gliniastej w warunkach systematycznego zasilania. *Pam. Puł.* 94: 11–28.
- SINGH B.R., ABRAHEMSEN G., STUANES A., 1980: Effect of simulated acid rain on sulphate movement in acid forest soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 75–80.
- STRZYSZCZ Z., 1990: Acidic precipitation research in Poland. (red.: A.H.M. Bresser, W. Salomons). Acidic precipitation. Int. Overview and Assessment, 5: 215–228. Springer-Verlag.
- TERELAK H., MOTOWICKA-TERELAK T., PASTERNAK J., WILKOS S., 1988: Zawartość różnych form siarki w glebach mineralnych Polski. *Pam. Puł.* 91 (supl.): 5–59.
- TERELAK H., SADURSKI W., 1991: Zmiany właściwości chemicznych gleb w rejonie oddziaływania Zakładów Azotowych w Puławach. *Pam. Puł.* 98: 185–199.
- WARTERESIEWICZ M., 1979: Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza dwutlenkiem siarki na wybrane gatunki roślin w rejonie GOP-u. *Arch. Ochr. Środ.* 1: 95–166.

ADAM KACZOR

POSSIBILITIES OF USING SOME PROPERTIES OF SOIL
IN THE EVALUATION OF THE DEGREE OF ENVIRONMENT
POLLUTION WITH ACID RAINFALLS.
PART I. SULPHUR IN SOIL

Department of Agricultural University in Lublin

Summary

In the strict three-year field experiment, the range of the effect of simulated acid rainfall with pH 7.1 (control), 3.8 and 3.2 on the changes of S-SO₄ and S tot. contents in brown soil formed from loess was investigated. The obtained results indicate that the changes of the content of S-SO₄ and S tot. in soil caused by acid rainfall may be helpful at the evaluation of the degree of environment pollution with acid rains. The content of sulphate sulphur in soil is more correlated with the amount of sulphates in the rainfall and the content of total sulphur with its reaction.

Praca wpłynęła do redakcji w październiku 1993 r.

*Dr hab. Adam Kaczor
Katedra Chemii Rolnej Akademii Rolniczej w Lublinie
20-033 Lublin, Akademicka 15*