

Anna Podleśna

*Institut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

WPLYW NAWOZÓW SIARKOWYCH NA ODCZYN I ZASOBNOŚĆ GLEB
W SKŁADNIKI POKARMOWE (PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA)*

Słowa kluczowe: siarka siarczanowa, siarka elementarna, odczyn gleb, zasobność gleb w makroelementy, zasobność gleb w mikroelementy

Wstęp

W ostatnich latach wprowadza się w rolnictwie integrowany system produkcji oparty między innymi na zbilansowanym nawożeniu roślin. Integrowane zarządzanie składnikami pokarmowymi polega na rozsądnej gospodarce zapasami tych składników w celu osiągnięcia opłacalnego ekonomicznie i zrównoważonego poziomu produkcji rolniczej (7). Jego podstawą jest założenie, że roślinom uprawnym należy dostarczyć wszystkie niezbędne składniki pokarmowe i utrzymać ich zrównoważony bilans w glebie (6). Jest to warunek uzyskania wysokiej aktywności mikrobiologicznej oraz optymalnych właściwości fizykochemicznych gleby, które tworzą jej żyzność i potencjał plonotwórczy (22). Od ostatnich lat ubiegłego wieku jednym z ważnych zagrożeń żywieniowych w uprawie roślin jest niedobór siarki (14, 23), który może być niwelowany przez stosowanie nawozów mineralnych. Mineralne nawozy siarkowe dzielą się zasadniczo na nawozy, które zawierają siarkę w formie siarczanowej łatwo dostępnej dla roślin i siarkę elementarną, która wymaga utlenienia do formy siarczanowej, aby mogła być dostępna dla roślin (8). Ze względu na zróżnicowaną formę siarki oddziaływanie tych nawozów na właściwości gleby może być nieco inne (2). Wprowadzane do gleby nawozy mineralne, oprócz uzupełnienia niedoboru składnika, mogą powodować inne, nie zawsze korzystne, zmiany w środowisku glebowym. Jak podają Fotyma i Mercik (11), nawozy mineralne obejmują związki syntetyczne, wyprodukowane przez przemysł nawozowy, odpady przemysłowe lub uszlachetnione

* Opracowanie wykonano w ramach zadania 2.3 w programie wieloletnim IUNG-PIB.

kopaliny, a więc związki chemiczne, które mogą wchodzić w reakcje z jonami lub substancjami obecnymi w glebie. Zmiany zachodzące w środowisku glebowym pod wpływem nawożenia oddziałują na żyzność gleby i niekiedy mogą ją obniżyć przez stymulowanie zakwaszenia, zachwianie równowagi jonowej, ograniczenie aktywności mikrobiologicznej, wprowadzenie szkodliwych substancji/pierwiastków lub wzrost zasolenia. W efekcie może to prowadzić do obniżenia uzyskiwanych plonów i pogorszenia ich wartości technologicznej. Celem pracy jest wykazanie, w oparciu o dostępną literaturę naukową, w jaki sposób nawozy siarkowe stosowane w uprawie roślin wpływają na chemiczne właściwości gleb uprawnych, tj. odczyn oraz zasobność w przyswajalne formy makro- i mikroelementów.

Wpływ nawozów siarkowych na odczyn gleb uprawnych

Jednym z najważniejszych wskaźników chemicznych właściwości gleby jest odczyn, który wywiera wpływ na dostępność składników pokarmowych, ich pobieranie i wzrost roślin (3). Dla pobierania większości składników pokarmowych przez rośliny uprawne najbardziej wskazany jest odczyn lekko kwaśny. Jednakże gleby uprawne mogą wyróżniać się bardzo zróżnicowanym odczynem, który po zastosowaniu nawozów mineralnych może jeszcze ulegać zmianie. Kozłowska-Strawska (16) prowadziła doświadczenie wazonowe na glebie płowej o wyjściowym pH 5,56. Wykazała w nim, że nawozy siarkowe, zastosowane w dawce $0,025 \text{ g S} \cdot \text{kg}^{-1}$ w uprawie pszenicy jarej i w dawce $0,05 \text{ g S} \cdot \text{kg}^{-1}$ w uprawie gorczyicy, mogą mieć zróżnicowany wpływ na odczyn gleby (tab. 1). Wśród zastosowanych związków chemicznych najbardziej zakwaszający wpływ wywarł RSM (roztwór saletrzano-mocznikowy) z dodatkiem siarki, co można częściowo wiązać z zakwaszającym wpływem mocznika na glebę. Obniżenie wartości pH gleby, w stosunku do kontroli, stwierdzono także po zastosowaniu H_2SO_4 i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Również aplikacja siarki elementarnej, w przypadku obu roślin uprawnych, spowodowała zmiany odczynu gleby.

Tabela 1

Wpływ stosowania różnych form siarki na zmiany odczynu gleby

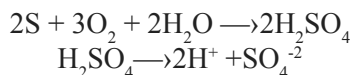
Obiekt nawozowy	pH _{KCl}	
	pszenica jara	gorczyca
Kontrola (bez siarki)	5,75	5,62
RSM z siarką	4,93	4,57
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5,90	5,09
K_2SO_4	5,67	5,79
Na_2SO_4	5,58	5,11
S elementarna (S ⁰)	5,47	5,27
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,84	5,42
H_2SO_4	5,64	5,07

Źródło: Kozłowska-Strawska, 2007 (16) zmodyfikowane

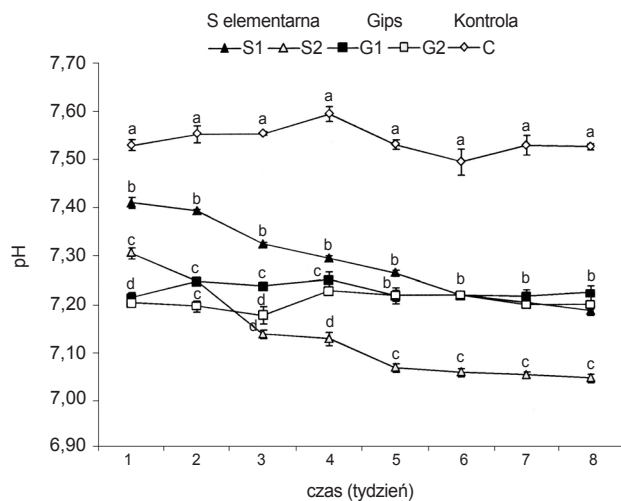
Najwyższy wzrost wartości pH_{KCl} w glebie po uprawie pszenicy uzyskano w obiektach, gdzie stosowano $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W przypadku siarczanu amonu może to wynikać z niskiej dawki siarki zastosowanej pod pszenicę, która ma małe wymagania względem tego składnika, a w przypadku gipsu – z alkalizującego działania jonów wapnia obecnych w jego cząsteczce. Po zbiorze gorczycy najwyższą wartość pH miała gleba z dodatkiem K_2SO_4 (tab. 1), która wykazywała odczyn lekko kwaśny, uznawany za optymalny dla większości gatunków roślin uprawnych. Według Kozłowskiej-Strauskiej (16) znacznie niższe wartości odczynu gleby po spręcie gorczycy, w stosunku do obiektów gdzie uprawiano pszenicę jarą, wynikają z tego, że pod gorczycę zastosowano znacznie wyższe dawki siarki. Jak bowiem wiadomo, rośliny krzyżowe mają większe zapotrzebowanie względem tego składnika w porównaniu z roślinami zbożowymi. Z kolei badania Skwierawskiej i in. (28, 29) prowadzone na glebie o wyjściowym pH 5,3 wykazały, że zarówno siarka siarczanowa, jak i elementarna miały istotny wpływ na zmianę odczynu gleby w warstwie 0–40 cm. Zakwaszające działanie siarki siarczanowej było widoczne już w pierwszym roku badań, podczas gdy wpływ siarki elementarnej wystąpił dopiero po trzecim roku eksperymentu. Oddziaływanie gipsu i siarki elementarnej na zmianę odczynu gleby stwierdzili także Turan i in. (32), wykazując, że gips silniej obniża pH w pierwszych tygodniach po zastosowaniu, a następnie jego działanie utrzymuje się na stałym poziomie (rys. 1). W badaniach prowadzonych przez Łabętowicza i in. (19) nad oceną przydatności gipsu do poprawy właściwości fizykochemicznych gleb niewapnowanych przez kilkadziesiąt lat wykazano, że w wyniku zastosowania $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i CaCO_3 wartość pH gleb wzrosła z ok. 4,3 do odpowiednio: 4,7 i ponad 6,0, co dowodzi lepszego działania odkwaszającego węgla wapnia niż gipsu (19). Zheng i in. (33) uważają, że oprócz dawki zastosowanej siarki działanie nawozu siarkowego w glebie jest zależne także od gatunku rośliny, która modyfikuje warunki w ryzosferze przez pobieranie wody i składników mineralnych, zmiany pH i potencjału redoks oraz przez wydzieliny korzeniowe, które stymulują wzrost mikroorganizmów.

W glebach wykazujących wysokie wartości pH częstą praktyką jest nawożenie i stosowanie nawozów zakwaszających w celu obniżenia ich odczynu. Ma ono za zadanie zwiększenie dostępności składników pokarmowych i poprawę produktywności roślin (15, 19). W tym celu można stosować siarkę elementarną, której jedna jednostka masowa wywołuje taki efekt zakwaszający, który do zneutralizowania wymaga trzech jednostek wapnia (5). Siarka elementarna traktowana jest w warunkach wysokiego pH jako polepszacz właściwości gleb ze względu na jej pośredni wpływ na zwiększenie dostępności składników pokarmowych dla roślin. Wynika to z jej powolnego uwalniania się w glebie i ograniczonej dostępności. Skutkuje to przedłużonym działaniem zakwaszającym, które jest wynikiem mikrobiologicznego utleniania do kwasu siarkowego (5). W związku z tym działanie zakwaszające siarki elementarnej jest początkowo słabsze, ale zwiększa się wraz z upływem czasu. Karimizarichi i in. (15) obserwowali, że odczyn gleby obniżał się silniej wraz ze wzrostem dawki

siarki elementarnej (rys. 2). A więc efekt zakwaszający jest większy jeśli stosuje się wysokie dawki siarki i proces utlenienia zachodzi szybko. Zakwaszające działanie siarki elementarnej wynika z tego, że jej utlenianie powoduje zwiększenie stężenia jonów H^+ w glebie (10).



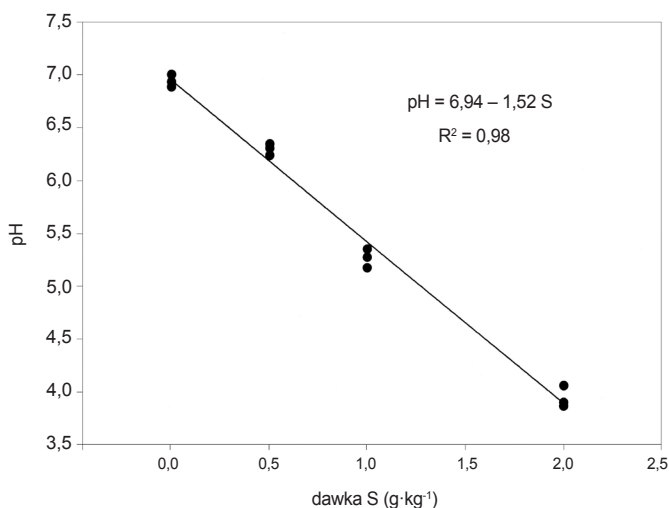
Przeprowadzający ten proces bezwzględny tlenowiec *Thiobacillus thiooxidans* rozwija się najlepiej w zakresie pH 2–5. Z kolei tempo mikrobiologicznego utlenienia siarki jest zależne od temperatury, wilgotności oraz rozdrobnienia cząstek siarki elementarnej, co powoduje zwiększenie powierzchni właściwej nawozu i szybszą kolonizację przez *Thiobacillus thiooxidans* (5, 8). Stwierdzono, że im mniejsze są cząstki nawozu zawierającego siarkę, tym większa jest jego powierzchnia i szybsze tempo procesu utleniania (5,12). Jenzen i Bettany (12) stwierdzili, że zastosowanie siarki elementarnej w takim rozdrobnieniu powoduje jej szybkie utlenienie do formy siarczanowej i zaspokojenie potrzeb rosnących roślin, co często ma miejsce w okresie wczesnej wiosny.



Różne litery umieszczone w indeksie górnym tego samego tygodnia wskazują istotne różnice obliczone za pomocą testu Duncana przy $P < 0,01$.

Rys.1. Wpływ różnych form i dawek siarki na zmiany pH gleby

Źródło: Turan i in., 2013 (32), zmodyfikowane,



Rys. 2. Zmiany pH gleby po aplikacji różnych dawek siarki elementarnej

Źródło: Karimizarchi i in., 2014 (15), zmodyfikowane

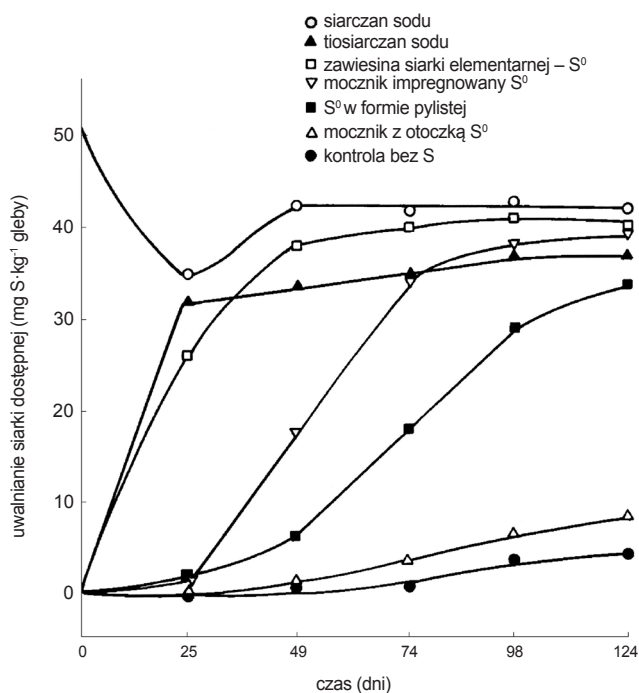
Powyżej przedstawiono wyniki badań potwierdzające działanie siarki elementarnej na odczyn gleb ale w literaturze przedmiotu spotyka się także prace wskazujące, że aplikacja tej formy siarki nie ma istotnego wpływu na właściwości chemiczne gleby takie jak odczyn czy dostępność składników pokarmowych (25).

Wpływ nawozów siarkowych na zawartość makroelementów w glebach uprawnych

Makroelementy to pierwiastki, które obok węgla, wodoru, tlenu oraz mikroelementów są bezwzględnie konieczne do przebiegu pełnego cyklu życiowego rośliny. Pełnią wiele funkcji fizjologicznych i są używane do produkcji różnorodnych związków organicznych, które z kolei służą roślinie do budowy jej organów i podlegają licznym procesom metabolicznym. Siarka jest znana jako składnik współdziałający z innymi makroelementami (1). Jednakże to współdziałanie może zwiększyć lub też zredukować wzrost i plon roślin poprzez wpływ na pobieranie składników oraz ich wykorzystanie. Zrozumienie wzajemnych relacji pomiędzy siarką a innymi składnikami pokarmowymi, w tym makroelementami, może pomóc w zrozumieniu żywieniowego zachowania się siarki w odniesieniu do tych składników. Informacje te mogą być wykorzystane w tworzeniu zaleceń zbilansowanego nawożenia niezbędnych do optymalizacji plonu roślin uprawnych i jego jakości.

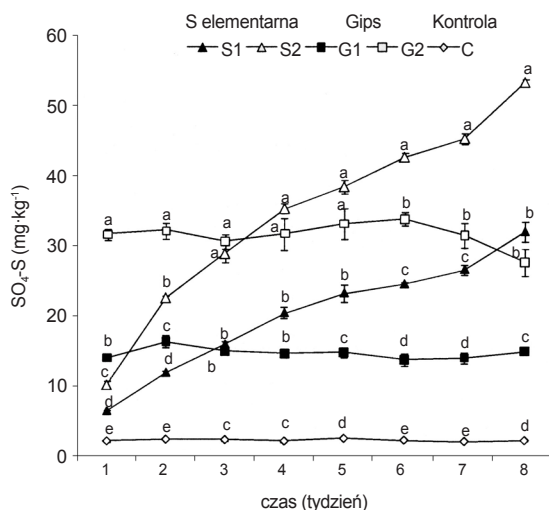
Siarka

Siarka jest pobierana przez rośliny w formie jonów siarczanowych, które są obecne w roztworze glebowym w małej koncentracji (kilka $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Zawartość SO_4^{2-} w glebie podlega ciągłym zmianom zależnie od bilansu pomiędzy ich pobieraniem przez rośliny, zastosowanym nawożeniem S, mineralizacją i immobilizacją (26). Nawozy siarkowe wpływają w pierwszym rzędzie na koncentrację siarki siarczanowej, która zależy od dawki oraz formy użytego nawozu. Zastosowanie wyższej dawki siarki powoduje, na ogół, wzrost koncentracji jonów siarczanowych w glebie (17, 29). Janzen i Bettany (12) oraz Turan i in. (32) przebadali tempo uwalniania się siarczanów z siarczanu sodu i tiosiarczanu sodu oraz różnych form nawozów zawierających siarkę elementarną (rys. 3) i stwierdzili, że wszystkie formy siarki były źródłem tego składnika dla roślin (rys. 4). Różniły się jednak długością czasu potrzebnego do uwolnienia siarki, ponieważ formy nawozów, które są rozpuszczalne w wodzie (siarczany i tiosiarczany) były prawie natychmiast dostępne dla roślin, a nawozy z siarką elementarną wymagały dłuższego okresu czasu, aby stać się źródłem tego składnika dla roślin. Janzen i Bettany (12) twierdzą, że duże różnice w tempie uwalniania siarczanów wynikają z dwu cech siarki elementarnej: rozdrobnienia cząstek oraz stopnia ich rozproszenia w glebie.



Rys.3. Uwalnianie siarki dostępnej dla roślin z różnych nawozów siarkowych po zastosowaniu dawki $50 \text{ kg S}\cdot\text{ha}^{-1}$

Źródło: Janzen i Bettany, 1986 (12), zmodyfikowane



Różne litery umieszczone w indeksie górnym tego samego tygodnia wskazują istotne różnice obliczone za pomocą testu Duncana przy $P < 0,01$.

Rys. 4. Wpływ różnych form i dawek siarki na zawartość S-SO₄²⁻-S w glebie

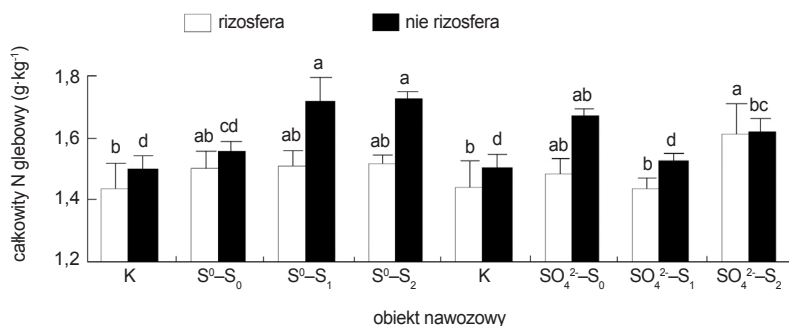
Źródło: Turan i in., 2013 (32), zmodyfikowane

Skwierawska i in. (30) stwierdzili niższą zawartość S-SO₄²⁻ w obiekcie, gdzie stosowano najniższą dawkę nawozu siarczanowego w porównaniu z obiektami nawożonymi jego wyższymi dawkami. Jednocześnie w obiekcie tym oznaczono istotnie wyższe wartości pH (kwaśny odczyn gleby) niż w obiektach z dawkami wyższymi (odczyn bardzo kwaśny). Niższa koncentracja siarczanów w glebie może świadczyć nie tylko o mniejszej ilości siarki wprowadzonej w postaci nawozu, ale też o większej ich dostępności dla roślin w warunkach słabszego zakwaszenia gleby. Prietzel i in. (24) twierdzą, że dostępność jonów siarczanowych w roztworze glebowym jest związana także z odczynem gleby. Adsorpcja jonów SO₄²⁻ przez fazę stałą gleby zachodzi silniej przy kwaśnym odczynie gleby. Zależność tę potwierdzają badania Alama i in. (3), którzy obserwowali wyraźny spadek adsorpcji siarczanów po tym, jak pH gleby wzrosło z wartości 5,0 do 6,0.

Azot

Składnikiem, który w największym stopniu oddziałuje na żyzność gleby jest azot. Jest to także pierwiastek, którego pobieranie przez rośliny, oraz przebieg dalszych procesów metabolicznych, jest uzależnione od obecności siarki. Szczególnie ważna jest forma azotanowa, która należy do tzw. grupy pierwiastków mobilnych w glebie, co oznacza, że może być szybko wymywana z profilu glebowego, powodując straty składnika dla roślin uprawnych oraz zanieczyszczenie środowiska. Badania prowadzone przez Skwierawską i in. (29) wykazały, że w większości obiektów nawo-

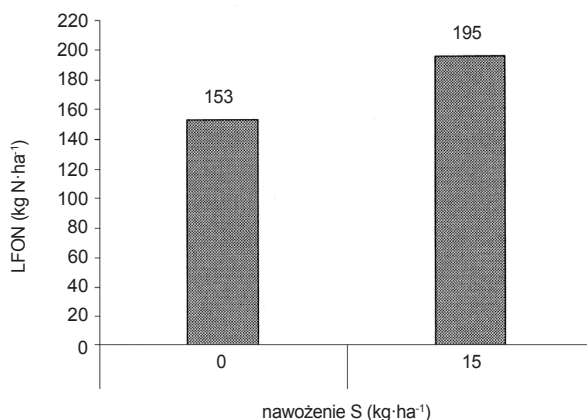
zenie NPK + S przyczyniało się do zwiększenia zawartości N-NO_3^- w porównaniu z obiektem nawożonym NPK. Wzrastające dawki siarki powodowały także, na ogół, zwiększenie zawartości N-NH_4^+ . Wzrost zawartości w glebie azotu ogólnego i azotu dostępnego dla roślin po zastosowaniu nawożenia siarką siarczanową i siarką elementarną stwierdzili także Zheng i in. (33) (rys. 5). Z kolei Malhi (20) zaobserwował, że po aplikacji siarczanu amonu, w doświadczeniu z pszenicą i rzepakiem uprawianymi na glebie deficytowej w siarkę, wzrosła w niej ilość azotu i węgla organicznego, odpowiednio o $42 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$ i $1,018 \text{ kg C}\cdot\text{ha}^{-1}$. Są one zmagazynowane w tzw. lekkiej frakcji organicznego azotu – LFON (light fraction organic N) (rys. 6) i lekkiej frakcji organicznego węgla – LFOC (light fraction organic C). Jest to związane ze wzrostem w glebie masy pozostałości roślinnych po aplikacji nawozu siarkowego. Zdaniem Malhi (20) wzrost frakcji LFON poprawia żyzność gleby i dostępność składników pokarmowych dla roślin w okresie wegetacyjnym, ponieważ frakcja ta szybciej ulega rozkładowi niż glebowa materia organiczna (SOM). Dlatego też jest dla roślin źródłem N i innych składników oraz energii niezbędnej dla funkcjonowania mikroorganizmów. Uzyskane wyniki wskazują na ważną rolę zbilansowanego nawożenia roślin azotem i siarką w zwiększaniu zasobów organicznego C i N, szczególnie w warunkach gleb deficytowych w siarkę.



Słupki oznaczają odchylenie standardowe średniej ($n = 3$). Litera wskazują grupowanie średnich przez test Dunkaka ($P < 0,05$).

Rys. 5. Wpływ różnych dawek i form siarki na zawartość N całkowitego w glebie

Źródło: Zheng i in., 2011 (33), zmodyfikowane



Rys. 6. Masa lekkiej frakcji organicznego azotu (LFON) w warstwie gleby 0–15 cm w zależności od dawki zastosowanej siarki

Źródło: Malhi, 2012 (20), zmodyfikowane

Fosfor

Zarówno siarka jak i fosfor są niezbędnymi składnikami pobieranymi przez rośliny z gleby w formie anionowej. Właściwe zbilansowanie tych składników w glebie i roślinie jest ważnym aspektem produkcji roślinnej (1). Skwierawska i in. (29) stwierdzili, że niższe dawki siarki elementarnej oraz siarki siarczanowej (tj. 40 i 80 kg S·kg⁻¹), zastosowane w doświadczeniu polowym, dawały nieistotny statystycznie wzrost zawartości fosforu w glebie. Dopiero aplikacja 120 kg siarki siarczanowej spowodowała istotny wzrost zawartości tego składnika w warstwie gleby 0–40 cm. Przy czym należy dodać, iż zastosowane formy i dawki siarki spowodowały niejednoznaczne zmiany odczynu gleby w stosunku do obiektu, gdzie stosowano tylko nawożenie NPK. W badaniach Łabętowicza i in. (19) stosowanie gipsu na glebie o odczynie kwaśnym spowodowało obniżenie zawartości fosforu przyswajalnego w stosunku do obiektów kontrolnych. Zdaniem autorów wynikać to może z utrzymującego się nadal niskiego pH na tych obiektach, wskutek czego w dalszym ciągu dochodzi do sorpcji chemicznej fosforu. Również Alam i in. (3) podają, że obniżenie pH gleby sprzyja wytrącaniu fosforanów glinu i żelaza, przez co zawartość fosforu przyswajalnego dla roślin ulega zmniejszeniu. Natomiast wzrost pH jest korzystny, ponieważ w tych warunkach wzrasta dostępność fosforu dla roślin. Ma to prawdopodobnie związek z poprawą warunków funkcjonowania mikroorganizmów glebowych, które są włączone w szereg procesów oddziałujących na przemiany fosforu (9). Działanie mikroorganizmów polega na zwiększaniu puli dostępnego fosforu, dzięki możliwości rozpuszczania oraz mineralizacji nieorganicznych i organicznych źródeł fosforu całkowitego.

Korzystny wpływ siarki elementarnej w aspekcie zwiększenia dostępności fosforu stwierdza się także w glebach o odczynie zasadowym (21). Na obiektach

z wszystkimi dawkami siarki (0,5; 1,5 i 3,0% masy 10 cm warstwy gleby w kolumnie) zaobserwowano istotny wzrost dostępnego fosforu w glebie wytworzonej z wapieni. Wyższe wartości koncentracji tej formy fosforu obserwowano po 3–9 tygodniach inkubacji, zwłaszcza w warstwie gleby 0–10 cm, która była najbardziej wymieszana z nawozami. Z przeglądu literatury zamieszczonej w pracy wymienionych wyżej autorów (21) wynika, że w niektórych rędzinach aplikacja S zwiększała ilość fosforu dostępnego z naturalnych apatytów glebowych czy dodanych skał fosforanowych, oraz z zastosowanych nawozów mineralnych.

Potas

Właściwe zaopatrzenie roślin w potas i siarkę skutkuje zwiększeniem plonu roślin i jego jakości (13). Dzieje się tak, jeśli zastosowany nawóz siarkowy nie obniży znacznie pH gleby (3). Badania Skwierawskiej i in. (29) wskazują, że zawartość potasu w glebie nawożonej siarką elementarną oraz siarką siarczanową w dawce 120 kg S·ha⁻¹ obniżyła się w warstwie gleby 0–40 cm, a po aplikacji siarki siarczanowej w dawce 40 i 80 kg S·ha⁻¹, gleba wykazywała wyższą koncentrację tego składnika w porównaniu z glebą nawożoną NPK. Natomiast zawartość dostępnej dla roślin formy potasu w warstwie głębszej (40–80 cm) gleby nawożonej wyższymi dawkami i formami siarki obniżyła się w porównaniu z zawartością w glebie tych samych obiektów do głębokości 40 cm oraz obiektów kontrolnych (NPK). Z kolei doświadczenie wykonane przez Łabętowicza i in. (19) na glebie o niskim pH nie wykazało zmian zawartości przyswajalnego potasu po aplikacji gipsu w porównaniu z obiektem kontrolnym.

Wapń

Oddziaływanie nawozów siarkowych na dostępność wapnia jest uzależnione od ich wpływu na pH gleby (3). Wzrost zawartości jonów H⁺ w glebach kwaśnych powoduje zmniejszanie się w nich ilości wapnia, ponieważ jest on wypierany z kompleksu sorpcyjnego. W badaniach Łabętowicza i in. (19) wykazano, że gips zastosowany na gleby o niskim odczynie spowodował pewien wzrost zawartości wapnia wymiennego. Należy przypuszczać, że w warunkach niskiego pH gleby gips rozpuszcza się, w wyniku czego następuje uwalnianie jonów Ca. To powoduje, że zawartość wymiennego wapnia w glebie zwiększa się.

Magnez

Badania Skwierawskiej i in. (27) wykazały, że zawartość magnezu w glebach nawożonych siarką siarczanową i elementarną zależy głównie od dawki siarki. Niewielki wzrost zawartości magnezu w badanej glebie obserwowano, na ogół, po zastosowaniu dawki niskiej i średniej S (40 i 80 kg S·ha⁻¹). Potrójne dawki siarki (120 kg S·ha⁻¹) spowodowały zmniejszenie zawartości przyswajalnego magnezu

w glebie w porównaniu z pozostałymi obiektami. Zdaniem autorów cytowanej pracy, mogło to wiązać się ze znacznym wynosem magnezu przez rośliny. Uzyskane wyniki mogą również wskazywać na kształtowanie się zawartości Mg w glebie w zależności od jej pH. Małe dawki nawozów siarkowych w mniejszym stopniu zakwaszają glebę, przez co jest ona zasobniejsza w magnez. Jak podają Filipek i Skowrońska (10), z zakwaszeniem związane jest zwiększone wymywanie kationów zasadowych z gleb, zwłaszcza Ca^{2+} i Mg^{2+} . Procesy te prowadzą także do zmian wysycenia kationowej pojemności sorpcyjnej gleb. Miejsce kationów zasadowych zajmują Al^{3+} , H^+ i Mn^{2+} , które w miarę obniżania się pH pojawiają się w nadmiernych ilościach w roztworze. To powoduje, że gleba zawiera mniej magnezu dostępnego dla roślin a wzrost zawartości metali ciężkich dodatkowo pogarsza warunki wzrostu roślin uprawnych. Potwierdzeniem tych przypuszczeń są wyniki badań Alama i in. (3). Stwierdzili oni, spadek tempa pobrania Mg przez różne rośliny uprawne, który był spowodowany obniżeniem odczynu gleby. W warunkach pH 3,3 i pH 4,0 koncentracja Mg w roślinach była niska (0,03–0,16%), co zdaniem autorów mogło świadczyć o deficycie magnezu albo o działaniu ograniczającym wzrost roślin.

Wpływ nawozów siarkowych na zawartość mikroelementów w glebach uprawnych

Zawartość podstawowych mikroelementów, ważnych z rolniczego punktu widzenia, jest zróżnicowana w glebach Polski (18). Z uwagi na małe potrzeby pokarmowe roślin w stosunku do mikroelementów nie stwierdza się ich ostrych deficytów. Jednakże w warunkach gleb bardzo lekkich, czy intensywnej produkcji roślinnej, mogą wystąpić niedobory tych składników, co wiąże się z zagrożeniem pojawienia się chorób roślin, redukcji plonów i pogorszenia ich jakości. Zawartość mikroelementów w glebach uprawnych jest oceniana jako element ich żyzności. Gleby są też jednym z głównych źródeł mikroelementów w produkcji roślinnej, jednakże zdaniem Lipińskiego (18) właściwości gleb, a zwłaszcza odczyn, decydują o ich przyswajalności dla roślin. Ze względu na zakwaszające działanie nawozów siarkowych ich stosowanie może mieć zatem decydujący wpływ na przyswajalność i żywieniową efektywność mikroelementów.

Cynk

Zawartość przyswajalnych dla roślin form cynku determinowana jest przez właściwości gleby, tj. odczyn, potencjał redoks, zawartość węgla organicznego, pojemność sorpcyjną i udział w kompleksie sorpcyjnym zasadowych kationów wymiennych (Ca^{2+} i Mg^{2+}) (4). Zasobność gleb uprawnych w cynk jest kształtowana również przez czynniki agrotechniczne, wśród których najważniejszą rolę spełnia nawożenie. Jednakże nawożenie może przyczynić się do obniżenia zawartości mikroelementów w glebach wskutek dużego ich pobrania z plonami bądź unieruchomienia w glebie

(31). Potwierdzeniem tych przypuszczeń są badania Skwierawskiej i in. (28), którzy wykazali że stosowanie siarki siarczanowej i siarki elementarnej obniża zawartość cynku w glebie. Zdaniem wymienionych autorów siarka nawozowa wpływa na wzrost rozpuszczalności cynku w glebie poprzez obniżanie jej odczynu. To z kolei powoduje wzrost zawartości dostępnych form cynku w glebie i większe wykorzystanie tego mikroelementu przez rośliny. Istotne zwiększenie zawartości cynku przyswajalnego w glebie, po zastosowaniu siarki w postaci siarczanu amonu, w porównaniu z jego zawartością na obiekcie kontrolnym, wykazali Barczak i in. (4) (tab. 2). Pod wpływem 20 kg S·ha⁻¹ (S1) nastąpiło podwyższenie zawartości tych form cynku średnio o 1,30 mg·kg⁻¹ (9,1%), a dawka 40 kg S·ha⁻¹ (S2) powodowała przyrost zawartości tego mikroelementu w glebach średnio o 2,52 mg·kg⁻¹ (17,6%). W wyniku zastosowania siarki zawartość cynku przyswajalnego w większym stopniu wzrastała na glebach lekkich niż na średnich. Największe różnice pod wpływem nawożenia siarką stwierdzono dla gleby biellicowej, a najmniejsze – dla czarnoziemiu. Wzrost koncentracji cynku rozpuszczalnego w glebie po aplikacji siarki elementarnej uzyskali także Karimizarchi i in. (15) oraz Modaihsz i in. (21).

Tabela 2

Zawartość (mg·kg⁻¹) cynku przyswajalnego w glebach po zastosowaniu siarczanu sodu

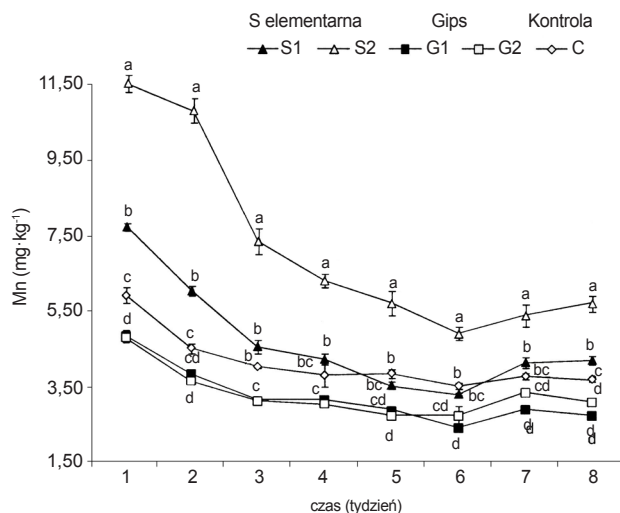
Obiekt nawozowy	Typ gleby				Średnio
	czarnoziem	gleba płowa	gleba biellicowa	czarna ziemia	
Kontrola	17,74	11,70	12,40	15,35	14,30
20 kg S·ha ⁻¹	18,49	12,60	14,78	16,53	15,60
40 kg S·ha ⁻¹	19,67	14,16	16,19	17,27	16,82

Źródło: Barczak i in., 2009 (4), zmodyfikowane

Mangan

Badania Turan i in. (32) wskazują, że zawartość manganu w glebie zależy od formy zastosowanego nawozu siarkowego (rys. 7). Stwierdzili oni, że podanie siarki elementarnej spowodowało zwiększenie, w stosunku do aplikacji gipsu, zwiększenie zawartości Mn dostępnego w glebie. Zastosowanie siarki siarczanowej miało negatywny wpływ na dostępność manganu, co wynikało z wprowadzenia do gleby jonów Ca⁺² obecnych w gipsie. Jony wapnia powodują wzrost odczynu gleby w wyniku czego mangan dostępny przechodzi w formę niedostępną dla roślin. Zdaniem Turan i in. (32) dostępność Mn uzależniona jest nie tylko od kwasowości gleby, ale także od ilości obecnej w glebie mikroflory odpowiedzialnej za proces utleniania siarki elementarnej. Modaihsz i in. (21) oraz Karimizarchi i in. (15) stwierdzili również korzystne oddziaływanie siarki elementarnej na wzrost zawartości dostępnego manganu w glebach powstałych z wapieni (tab. 3).

Największe ilości tej formy manganu oznaczono w wierzchniej warstwie gleby, co prawdopodobnie było związane z niższym jej odczynem.



Różne litery umieszczone w indeksie górnym tego samego tygodnia wskazują istotne różnice obliczone za pomocą testu Duncana przy $P < 0,01$.

Rys.7. Wpływ różnych form i dawek siarki na zawartość w glebie dostępnego manganu

Źródło: Turan i in., 2013 (32), zmodyfikowane

Tabela 3

Dostępność mikroelementów w glebie po aplikacji siarki elementarnej

Dawka siarki (g·kg ⁻¹ gleby)	Zawartość składnika w glebie (mg·kg ⁻¹)			
	Fe	Mn	Zn	Cu
0	0,146b*	1,61d	0,03c	Ślady
0,5	0,163b	7,26c	0,20c	Ślady
1,0	0,214b	26,67b	1,47b	Ślady
2,0	0,887a	73,41a	4,94a	0,132

*cyfry w kolumnach oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie przy poziomie 0,05 według testu Tukeya

Źródło: Karimizarchi i in., 2014 (15), zmodyfikowane

Miedź

Badania Modaihsh i in. (21) wykazały, że aplikacja siarki istotnie podniosła zawartość dostępnej miedzi w glebach wytworzonych z wapieni (rędzinach) po około 6 tygodniach badań. Natomiast w doświadczeniu prowadzonym przez Skwierawską i in. (28) na glebie lekko kwaśnej, obserwowano obniżenie się poziomu dostępnej miedzi po trzyletnim stosowaniu nawozów siarczanowych. Jednakże wyższe dawki siarki elementarnej zastosowane w tych samych warunkach glebowych spowodowały wzrost ilości miedzi w glebie do wartości przewyższającej zawartość stwierdzoną przed założeniem doświadczenia.

Żelazo

Abdin i in. (1) twierdzą, że istnieje bliski związek pomiędzy metabolizmem siarki i żelaza w roślinie, ponieważ aplikacja siarki zwiększa dostępność żelaza, a żelazo zwiększa dostępność siarki. Szczególnie korzystne działanie wyższych dawek siarki wykazali w tym aspekcie Karizimarchi i in. (15) (tab. 3). Najsilniejszy wpływ nawożenia siarką elementarną, gleby zasobnej w węglany, obserwowano w obiektach z jej najwyższymi dawkami. Jest to spowodowane ich większym wpływem na obniżenie odczynu gleby. Uzyskany, w tych warunkach, wzrost ilości dostępnego żelaza w glebie przekłada się na jego większe pobranie przez rośliny uprawne.

Molibden

Przyjmuje się, że molibden jest potrzebny roślinom tylko w śladowych ilościach. Jednakże pierwiastek ten jest niezbędny dla przebiegu metabolizmu azotu nieorganicznego jako składnik enzymu reduktazy azotanowej u większości gatunków roślin uprawnych oraz enzymu nitrogenazy w roślinach strączkowych. Abdin i in. (1) twierdzą, że nawożenie siarką zmniejsza pobieranie molibdenu przez rośliny. Jednakże badania tych autorów wykazały, że łączna aplikacja molibdenu i siarki poprawia parametry wzrostu roślin. Dzieje się tak dzięki indywidualnemu wpływowi tych składników oraz dzięki zwiększonemu pobieraniu siarki i azotu. Pomimo tego efekt współdziałania siarki i molibdenu na wyższych poziomach nawożenia nie był statystycznie istotny. Można to przypisać antagonistycznemu oddziaływaniu zachodzącemu pomiędzy tymi składnikami, ponieważ oba są absorbowane jako aniony (MoO_4^{-2} i SO_4^{-2}) i prawdopodobnie konkurują o miejsca absorpcji na korzeniach roślin.

Podsumowanie

Jednym z ważniejszych aspektów współczesnej, opłacalnej produkcji roślinnej jest nawożenie, które w sposób bezpośredni wpływa na żyzność gleb uprawnych. Podstawową rolą nawożenia jest dostarczenie uprawianym roślinom składników pokarmowych oraz utrzymanie lub zwiększenie zasobności gleby w niezbędne makro- i mikroelementy. Jednakże rolnik powinien mieć świadomość tego, że wprowadzenie do gleby każdego typu nawozów ma określony wpływ na środowisko glebowe. Może w ten sposób poprawić lub pogorszyć właściwości gleby, a przez to zmienić warunki wzrostu roślin uprawnych. Takie negatywne zmiany w glebie mogą wystąpić także po zastosowaniu nieodpowiednich dawek i/lub form nawozów siarkowych. Jak wykazano w pracy, nawozy siarkowe stosowane w celu likwidacji niedoborów siarki lub zapewnienia lepszego zaopatrzenia roślin w ten niezbędny składnik pokarmowy mogą doprowadzić do niekorzystnego obniżenia odczynu gleby. Zakwaszenie gleb skutkuje najczęściej mobilizacją i immobilizacją składników pokarmowych roślin i toksycznych metali ciężkich (10). Z zakwaszeniem związane jest również zwiększone wymywanie z gleb kationów zasadowych, zwłaszcza Ca^{2+} i Mg^{2+} . Gleby bardzo

kwaśne i kwaśne wykazują niską zawartość przyswajalnych form fosforu i potasu. Jednocześnie wraz z zakwaszeniem gleby zwiększa się przyswajalność mikroelementów pobieranych przez rośliny w formie kationów: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} i Cu^{2+} oraz metali ciężkich, dla których nie wykazano korzystnego działania na organizmy żywe. Jest to następstwem oddziaływania niskiego odczynu środowiska glebowego na wzrost rozpuszczalności związków, w których one występują. Dlatego, chcąc pogodzić potrzeby pokarmowe roślin oraz utrzymać korzystne właściwości gleb uprawnych, należy stosować zasady zrównoważonego nawożenia w oparciu o aktualne analizy chemiczne gleb i znajomość działania stosowanych nawozów.

Literatura

1. Abdin M.Z., Ahmad A., Khan N., Khan I., Jamal A., Iqbal M.: Sulphur interactions with other nutrients. In: Sulphur in plants, Y.P. Abrol and A. Ahmad (eds.). Kluwer Academic Publishers, 2003, pp. 359-374.
2. Adamus M., Drozd J., Stanisławska E.: Wpływ zróżnicowanego nawożenia organicznego i mineralnego na niektóre elementy żyzności gleby. Roczn. Gleb., 1989, **40(1)**: 101-110.
3. Alam S.M., Naqvi S.S.M., Ansari R.: Impact of soil pH on nutrient uptake by crop plants. In: Handbook of plant and crop stress, M. Pessarakli (ed.), CRC Press, 1999, 51-60.
4. Barczak B., Murawska B., Szychaj-Fabisia k E.: Zawartość cynku przyswajalnego w glebie w zależności od jej typu oraz nawożenia siarką. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 2009, **541**: 39-45.
5. Boswell CC., Friesen D.K.: Elemental sulfur fertilizers and their use on crops and pastures. Fert. Res., 1993, **35**: 127-149.
6. Cakmak I.: Plant nutrition researches: Priorities to meet human needs for food in sustainable ways. Plant Soil, 2002, **247**: 3-24.
7. Deugd M., Roling N., Smaling E.M.A.: A new praxeology for integrated nutrient management, facilitating innovation with and by farmers. Agric. Ecosyst. Environ., **71**: 269-283.
8. Eriksen J.: Soil sulfur cycling in temperate agricultural systems. Adv. Agron., 2009, **102**: 55-89.
9. Fageria N.K.: Role of soil organic matter in maintaining sustainability of cropping systems. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 2012, **43(16)**: 2063-2113.
10. Filipek T., Skowrońska M.: Aktualnie dominujące przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb użytkowanych rolniczo w Polsce. Acta Agroph., 2013, **20(2)**: 283-294.
11. Fotyma M., Mercik S.: Nawozy mineralne. W: Chemia rolna. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1992.
12. Janzen H.H., Bettany J.R.: Release of available sulfur from fertilizers. Can. J. Soil Sci., 1986, **66**: 91-103.
13. Kaczor A., Łaszcz-Zakorczena J.: Wpływ nawożenia siarką i potasem na plonowanie i zawartość różnych form siarki w jęczmieniu jarym. Acta Agroph., 2003, **1(2)**: 239-244.
14. Kaczor A., Zuzńska J.: Znaczenie siarki w rolnictwie. Chemia-Dydaktyka-Ekologia – Metrologia. 2009, **14(1-2)**: 69-78.
15. Karimizarchi M., Aminuddin H., Khanif M.Y., Radziah O.: Elemental sulphur application effects on nutrient availability and sweet maize (*Zea mays* L.) response in a high pH soil of Malaysia. Malaysian J. Soil Sci., 2014, **18**: 75-86.
16. Kozłowska-Strawska J.: Wpływ nawożenia roślin różnymi związkami siarki na zmiany odczynu gleby. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 2007, **520**: 635-639.
17. Kulczycki G.: Wpływ nawożenia siarką elementarną na plon i skład chemiczny roślin oraz właściwości chemiczne gleby. Nawozy i Nawożenie, 2003, **4(17)**: 151-159.

18. Lipiński W.: Zasobność gleb Polski w mikroelementy. *Studia i Raporty IUNG-PIB*, 2013, **34(8)**: 121-131.
19. Łabętowicz J., Szymańska M., Stępień W.: Przydatność gipsu do poprawy właściwości fizykochemicznych gleb lekkich. *Rocz. Gleb.*, 2010, **61**: 154-158.
20. Malhi S.S.: Improving organic C and N fractions in a sulfur –deficient soil with S fertilization. *Biol. Fertil. Soils*, 2012, **48**: 735-739.
21. Modaihsh A.S., Al-Mustafa W.A., Metwally A.I.: Effect of elemental sulfur on chemical changes and nutrient availability in calcareous soils. *Plant Soil*, 1989, **116**: 95-101.
22. Myśków W., Stachyra A., Zięba S., Masiak D.: Aktywność biologiczna gleb jako wskaźnik jej żyzności i urodzajności. *Rocz. Gleb.*, 1996, **47(1/2)**: 89-99.
23. Podleśna A.: Potrzeby nawożenia siarką – stan obecny i perspektywy. *Studia i Raporty IUNG-PIB*, 2013, **34(8)**: 107-120.
24. Prietzel J., Weick C., Korintenberg J., Seybold G., Thumerer T., Tremi B.: Effects of repeated $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ application on sulfur pool in soil, soil microbial biomass and ground vegetation of two watersheds in the Black Forest/Germany. *Plant Soil*, 2001, **230**: 287-305.
25. Sameni A.M., Kasraian A.: Effect of agricultural sulfur on characteristics of different calcareous soils from dry regions of Iran. Disintegration rate of agricultural sulfur and its effects on chemical properties of the soils. *Comm. Soil Scie. Plant Anal.*, 2004, **35(9-10)**: 1219-1234.
26. Scherer H.W.: Sulfur in soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2009, **172**: 326-335.
27. Skwierawska M., Zawadzki B., Zawartka L.: Wpływ różnych dawek i form siarki na zawartość magnezu w glebie i roślinach. *J. Elementol.*, 2006, **11(4)**: 495-505.
28. Skwierawska M., Zawartka L., Skwierawski A., Nogalska A.: The effect of different sulfur doses and forms on changes of soil heavy metals. *Plant Soil Environ.*, 2012, **58(3)**: 135-140.
29. Skwierawska M., Zawartka L., Zawadzki B.: The effect of different rates and forms of sulphur applied on changes of soil agrochemical properties. *Plant Soil Environ.*, 2008a, **54(4)**: 171-177.
30. Skwierawska M., Zawartka L., Zawadzki B.: The effect of different rates and forms of applied sulphur on nutrient composition of planted crops. *Plant Soil Environ.*, 2008b, **54(5)**: 179-189.
31. Spiak Z.: Mikroelementy w rolnictwie. *Zesz. Nauk. Post. Nauk Roln.*, 2000, **471**: 29-34.
32. Turan M.A., Tuban S., Katkat A.V., Kucykuyumuk Z.: The evaluation of elemental sulfur and gypsum effect on soil pH, EC, $\text{SO}_4\text{-S}$ and available Mn content. *J. Food Agric. Environ.*, 2013, **11(1)**: 572-575.
33. Zheng S., Fan J., Hu H.: The effect of different rates and forms of sulfur applied on soil microbial biomass and activity. *J. Food Agric. Environ.*, 2011, **9(3&4)**: 898-906.

Adres do korespondencji

dr hab. Anna Podleśna
Zakład Żywienia Roślin i Nawożenia
IUNG-PIB
ul. Czarторыskich 8
24-100 Puławy
tel. 81 47 86 835
e-mail: ap@iung.pulawy.pl