

Hanna Klikocka, Teresa Wyłupek, Bartosz Narolski

Analiza zawartości siarki w biosferze Zamojszczyzny

Zamojszczyzna jest regionem Polski o stosunkowo małym zanieczyszczeniu. Jej biosfera wolna jest też od zanieczyszczeń siarkowych. Wybitnie rolniczy charakter, z dużym udziałem lasów, podkreśla podstawowe cechy charakterystyczne tego regionu, takie jak najmniejsza w skali kraju urbanizacja, bardzo mały wskaźnik uprzemysłowienia i słabo rozwinięta infrastruktura techniczna. Skutkiem ekologiczacji rolnictwa rozpoczętej na początku lat 80. XX w. w USA i w drugiej połowie lat 80. w Europie, zaczęto zauważać problem niedoboru siarki, jako niezbędnego składnika w bilansie nawozowym [1,2]. Z tego względu interesujące jest monitorowanie bilansu siarki w biosferze Zamojszczyzny, który to region można traktować jako kontrolny na obszarze Polski.

Pierwotnym źródłem siarki są głębsze warstwy skorupy ziemskiej, skąd jest ona wyprowadzana na powierzchnię oraz do atmosfery i hydrosfery dzięki działalności wulkanicznej i erozji skał magmowych [3–5]. Siarka występuje w formie organicznej i nieorganicznej. Około 95% siarki ogólnej w glebie stanowią formy organiczne związane z węglem – integralna część próchnicy oraz tioaminokwasy (cysteina i metionina) [4,5]. Siarka nieorganiczna w litosferze występuje w postaci niezwiązanej, tworząc jednopierwiastkowy minerał (S), zwany siarką rodzimą (skały osadowe i wody morskie), a także jest składnikiem kilkuset minerałów należących do różnych grup systematycznych, np. siarczków (skały magmowe i wulkany) i siarczanów (skały osadowe i wody morskie). Aż 98% ogólnej masy siarki w skorupie ziemskiej skupia się w pięciu minerałach, którymi są pirotyt, pirytyt, markasyt, gips i anhydryt. Siarka może być także składnikiem minerałów krzemowych, w których grupa SO_4^{2-} zastępuje grupę SiO_4^{2-} . Poza tym wchodzi w skład gazu ziemnego i ropy naftowej w formie siarkowodoru, tioli, dwusiarczków, siarczków, tiofenów, benzotiofenów, dibenzotiofenów i bardziej złożonych ich pochodnych [4,5]. Siarka i jej związki w biosferze, w układzie litosfera–hydrosfera–atmosfera, podlegają dużej dynamice przemian, chroniącej świat roślin i zwierząt zarówno przed niedoborem, jak i nadmiarem tego składnika. Ponadto zawartość tego pierwiastka w atmosferze waha się istotnie w zależności od czynników antropogenicznych (tab. 1).

Cykl siarki w biosferze zależy od wielu procesów biologicznych (z udziałem flory i fauny), biogeochemicznych oraz fizyczno-chemicznych [4,5]. Na przykład znajdujący

Tabela 1. Zasoby i źródła siarki w glebach rolniczych [2,4]
Table 1. Sulphur pools and fluxes in agricultural soils [2,4]

Przychód	Ilość kgS/(ha·a)	Rozchód	Ilość kgS/(ha·a)
Atmosfera	12÷21	pobranie przez rośliny	13÷42
Nawożenie	0÷26		
Woda podziemna	0÷295	wymycie	30÷80
Mineralizacja	10÷30	straty gazowe	0,2÷3,0
Gazy	1,5		

Ogólna zawartość siarki w glebie 224÷1120 kgS/(ha·a)

się w powietrzu siarkowodor w wyniku stopniowego utleniania przechodzi w formy SO_2 i SO_3 . Tlenki te przy obecności pary wodnej lub wody przechodzą w kwas siarkowy, który następnie reaguje z kationami zasadowymi i tworzy siarczany. Jony siarczanowe oraz SO_2 są pobierane przez rośliny i po redukcji włączane do syntezy tioaminokwasów wchodzących w skład białek oraz innych związków siarki. Niezbędne do życia związki siarki organizmy zwierzęce pozyskują natomiast od roślin [4].

Nieorganiczne związki siarki, tworzące się w trakcie wietrzenia i przemiany związków organicznych w organizmach żywych, podlegają reakcjom abiotycznym i biotycznym, prowadzonym przy współdziałaniu mikroorganizmów, np. bakterii z rodzaju *Thiothrix*, *Sulfobolus*, *Thiobacterium*, *Thiospira* i *Thiobacillus* oraz promieniowców i grzybów [5]. Uwolnione w wyniku wietrzenia siarczki (np. FeS) w obecności tlenu są utleniane do postaci siarki elementarnej (donor elektronów), a w kolejnym etapie dzięki bakteriom zredukowana forma S^0 utlenia się do siarczanów (S^{6+}). Wytworzony w tej reakcji kwas siarkowy jest produktem przejściowym, gdyż kationy zasadowe Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+ oraz Fe^{2+} i Al^{3+} reagują z anionami SO_4^{2-} tworząc odpowiednie siarczany. W warunkach beztlenowych zachodzi proces odwrotny – redukcja związków siarki (desulfuryzacja) do siarkowodoru (S^{2-}). W klimacie suchym dochodzi do nagromadzenia CaSO_4 , MgSO_4 i Na_2SO_4 , podczas gdy w klimacie wilgotnym jony SO_4^{2-} występują w roztworze glebowym lub w stanie zasorbowanym na powierzchni koloidów glebowych. Jony SO_4^{2-} roztworu glebowego pozostają w stanie równowagi dynamicznej z siarczanami fazy stałej. Adsorpcja jonów siarczanowych wzrasta w miarę zmniejszania wartości pH gleby i zależy od składu mineralogicznego gleby. Zmniejszenie wartości pH powoduje wzrost ładunku dodatniego uwodnionych tlenków glinu,

co jest kompensowane adsorpcją jonów ujemnie naładowanych, a więc i siarczanów. Spadek pH wpływa także na wzrost adsorpcji tlenków żelaza wobec siarczanów [5].

Naturalny obieg siarki w przyrodzie w połowie XIX w. został zakłócony w wyniku postępującej rewolucji przemysłowej, skutkiem której było pojawienie się antropogenicznych źródeł tego pierwiastka. Proces ten nasilił się, przyjmując niepokojące rozmiary zwłaszcza w drugiej połowie XX w. w konsekwencji rozwoju przemysłu, motoryzacji i energetyki, a także zwiększonego zużycia węgla w sektorze komunalno-bytowym, przy czym największe tempo tych zmian wystąpiło w latach 1950–1980 [3]. Nadmiar siarki w środowisku powodował liczne zagrożenia. Wśród ludzi występowało drażnienie błon śluzowych i układu oddechowego, niewydolność układu krążenia, szczególnie w warunkach smogu na terenach uprzemysłowionych. Zwierzęta gorzej przystawały, ograniczona była populacja ptaków. Entomofaunę, np. stonkę ziemniaczaną charakteryzowało wystąpienie drapieżnictwa, kanibalizmu i ograniczenie populacji. Wielkie szkody występowały wśród roślin, w których następowało zamykanie aparatów szparkowych, co szczególnie dotyczyło lasów szpilkowych. Występowało postępujące zakwaszenie gleby i wód, w konsekwencji czego zmiany w kompleksie sorpcyjnym powodowały uwalnianie metali śladowych. Korozji podlegały materiały konstrukcyjne, metalowe, stalowe i beton. Bardzo poważne zagrożenie stanowiła obecność dwusiarczku węgla (CS_2) w procesie produkcji włókien sztucznych, który powoduje rozwój upośledzeń umysłowych [4–6].

Kontynentem, który w największym stopniu obciążał środowisko emisją siarki była Europa. Polska w 1980 r. wyemitowała blisko 4 mln t SO_2 , co stanowiło 10% emisji w skali Europy. Pod względem emisji SO_2 Polska była trzecim krajem w Europie, po ówczesnej NRD i Wielkiej Brytanii. Do systematycznego zwiększania emisji SO_2 w tych latach przyczyniała się nie tylko intensywna eksploatacja bogatych złóż siarki rodzimej i jej przetwórstwo, ale także rosnące potrzeby energetyczne. Polska miała największy udział węgla w Europie, wynoszący 64,9%, wśród wszystkich źródeł energii, który zawiera do 4% siarki [4]. Szacuje się, że w połowie lat 80. XX w. depozycja siarki do gleby w postaci tzw. kwaśnych deszczów (opadów, kondensatów, osadów) oraz suchego opadu (zaabsorbowanej siarki gazowej, opadu aerozolu) wynosiła średnio 60–80 kgS/ha [3]. Taki stan utrzymywał się w Polsce do pierwszej połowy lat 90. XX w.

Wskutek postępującej degradacji środowiska, w wyniku przede wszystkim emisji związków siarki ze źródeł antropogenicznych, zaostrzono normy dotyczące jego ochrony. Uchwalony w 1994 r. w Oslo II Protokół Siarkowy określił indywidualną ścieżkę zmniejszenia emisji związków siarki w przypadku każdego z jego sygnatariuszy. Zgodnie z podjętymi ustaleniami, Polska została zobowiązana do ograniczenia rocznej emisji dwutlenku siarki do 2010 r. o 66% w stosunku do stanu z 1980 r. Nałożono ponadto obowiązek 90% skuteczności odsiarczania nowo uruchamianych źródeł spalania oraz stosowania paliw o zawartości siarki poniżej 0,05% w środkach transportu. Dopuszczalna emisja SO_2 z tzw. dużych źródeł spalania (LCP – large combustion plant) wynosiła w Polsce w 2010 r. 1397 tys. t i była corocznie systematycznie zmniejszana [4]. Obecnie (2015 r.) OECD podaje, że kraje Europy wnoszą około 6200 tys. t SO_2 do atmosfery na tle globalnym (bez Rosji, Chin i Indii) wynoszącym 16 mln t. Emisja SO_2 w krajach UE-27 w 2010 r.

wynosiła 4574,5 tys. t, z czego najmniej SO_2 wyemitowały Luksemburg (2,2 tys. t), Łotwa (3,2 tys. t), Malta (8,0 tys. t), Słowenia (14,4 tys. t), Dania (14,3 tys. t), Cypr (17,9 tys. t), Austria (18,8 tys. t), a najwięcej Francja (289,3 tys. t), Wielka Brytania (397,7 tys. t), Grecja (424,5 tys. t), Niemcy (449,4 tys. t), Bułgaria (387,2 tys. t), Hiszpania (514,2 tys. t), Rumunia (459,9 tys. t) i Turcja (1058,3 tys. t). W zestawieniu tym Polsce (jako dane zrekalkulowane) przypisano aż 974 tys. t wyemitowanego SO_2 , na co składała się energetyka zawodowa (366 tys. t), energetyka przemysłowa (202 tys. t), technologie przemysłowe (23 tys. t), inne źródła stacjonarne, jak kotłownie lokalne, paleniska domowe, warsztaty rzemieślnicze, rolnictwo (381 tys. t) oraz źródła mobilne (2 tys. t) [7].

Od 1 stycznia 2015 r. proponuje się dalsze znaczne obniżenie emisji SO_2 w Polsce do 300 tys. t. rocznie. Ponadto została wprowadzona, z wcześniej wymienioną datą, Dyrektywa Niskosiarkowa dotycząca paliw (do 0,1%) w strefach kontrolnych (SECAs – sulphur emission control areas), do których zaliczono Morze Bałtyckie, Morze Północne i kanał La Manche. Konsekwencją podjętych działań proekologicznych jest postępujący od kilkunastu lat niedobór siarki w glebie [8]. Zjawisko zachwiania bilansu siarki w środowisku odnotowano m.in. w zachodniej części Kanady, krajach Ameryki Środkowej, niektórych rejonach Stanów Zjednoczonych i w większości krajów Europy Zachodniej oraz w Polsce [4]. W Europie depozycja siarki zmniejszyła się z poziomu przekraczającego w latach 70. XX w. 100 kg/(ha·a) do 5–20 kg/(ha·a) w 1995 r. [3]. Według prognoz Światowego Instytutu Siarkowego (TSI – The Sulphur Institute) w Waszyngtonie, globalny deficyt siarki, który w 2003 r. szacowany był na 9,6 mln t rocznie, w 2013 r. wzrósł do 11,9 mln t, a w 2015 r. wzrosło do 12,5 mln t, w tym w Polsce do 96 tys. t. Znaczna emisja dwutlenku siarki utrzymuje się jedynie w Chinach i Indiach, w których ze względu na dynamicznie rozwijającą się gospodarkę następuje gwałtowny wzrost zużycia energii, przede wszystkim ze źródeł konwencjonalnych [3].

Sytuacja ta w skali globalnej powoduje stale zwiększającą się rozbieżność między zapotrzebowaniem na siarkę ze strony rolnictwa a ograniczeniami ze strony przemysłu nawozowego i zmniejszenia emisji SO_2 . Zachwianie bilansu siarki w glebie w Polsce wynika ponadto ze zmniejszenia zużycia nawozów mineralnych i organicznych, a także zmiany ich asortymentu (bez balastu siarki). W 1990 r. zużycie nawozów NPK wynosiło 182 kg/ha, natomiast w 2000 – 85,8 kg/ha, a obecnie stanowi 125,4 kg/ha (tab. 2). Szacuje się, że w ostatnich latach w kraju wraz z nawożeniem mineralnym wnosi się rocznie do gleb siarkę w ilości tylko 10 kg/ha [3, 4], przy czym wzrost produkcji roślin intensywnych, w tym rzepaku (olej jadalny, biodiesel), które są gatunkami o wysokim zapotrzebowaniu na siarkę, powoduje zachwianie bilansu siarki w glebie (tab. 2). Znaczenie ma też lokalizacja upraw na glebach lekkich o słabym kompleksie sorpcyjnym, w dużym oddaleniu od ośrodków przemysłowych i ruchliwych dróg. W Polsce w 1980 r. emisja SO_2 (w przeliczeniu na S) na 1 ha wynosiła około 130 kg, a w połowie lat 90. XX w. zmniejszyła się do 33 kg/ha [3]. Obecnie emisja SO_2 wynosi od 3,0 tys. t/a (woj. lubuskie i podlaskie) do 92,5 tys. t/a (woj. śląskie), natomiast emisja (depozycja) SO_2 w tych województwach wynosi od 13,3 kg/ha do 23,6 kg/ha (tab. 2). Główny udział w emisji w skali województwa mają jednak uciążliwe zakłady, gdyż w ogólnej emisji SO_2 w województwie lubelskim, wynoszącej 14,0 tys. t, aż 8,6 tys. t wnoszą Zakłady Azotowe

Tabela 2. Charakterystyka zmiennych do bilansu siarki w Polsce (2010 r.)
Table 2. Variables characteristics for sulphur balance in Poland (2010)

Województwo	Siarczany w glebie mgSO ₄ ²⁻ /kg	Emisja SO ₂ z LCP tys. t/a	Imisja SO ₂ kg/ha	NPK kg/ha	Obornik kg/ha	Zboża		Rzepak	
						plon dt/ha	pobranie* kgS/ha	plon dt/ha	pobranie* kgS/ha
Dolnośląskie	7,0÷17,4 (10,7)	54,2	18,7	159,8	16,2	46,5	14,0	20,7	13,7
Kujawsko-Pomorskie	5,5÷36,4 (12,2)	23,2	19,5	168,5	46,2	37,6	11,3	28,5	18,8
Lubelskie	4,3÷50,7 (12,0)	13,1	15,4	115,4	35,5	31,5	9,5	22,1	14,6
Lubuskie	3,6÷13,1 (8,4)	3,0	15,5	116,2	20,8	36,4	10,9	23,1	15,2
Łódzkie	5,5÷17,5 (9,5)	89,0	21,3	135,0	66,2	31,3	9,4	23,7	15,6
Małopolskie	7,9÷24,2 (11,6)	29,5	23,1	71,9	28,2	30,9	9,3	20,7	13,6
Mazowieckie	4,7÷16,3 (9,8)	97,3	18,3	99,7	47,1	28,3	8,5	18,7	12,3
Opolskie	11,6÷18,0 (14,1)	12,4	22,2	222,4	41,9	50,9	15,3	24,3	16,0
Podkarpackie	7,0÷15,6 (9,9)	10,4	20,2	59,4	26,1	31,5	9,5	21,8	14,4
Podlaskie	10,1÷22,4 (13,0)	3,3	13,3	94,9	73,1	29,1	8,7	23,9	15,8
Pomorskie	5,2÷18,6 (12,8)	18,2	15,1	138,1	22,8	36,6	11,0	22,8	15,0
Śląskie	6,9÷35,4 (13,8)	92,5	23,6	119,0	47,9	32,1	9,6	18,0	11,9
Świętokrzyskie	8,1÷17,0 (10,4)	17,2	21,4	89,5	33,6	25,9	7,8	24,0	15,8
Warmińsko-Mazurskie	4,1÷17,5 (12,0)	4,1	12,6	120,3	29,5	41,0	12,3	20,9	13,8
Wielkopolskie	3,9÷17,1 (14,2)	30,6	23,3	172,1	53,1	38,2	11,5	24,4	16,1
Zachodnio-pomorskie	8,2÷32,8 (15,2)	21,5	16,5	124,9	10,4	43,7	13,1	25,7	17,0
Polska średnio	3,6÷50,7 (11,8)	Σ 519,5 (32,5)	Σ 300,0 (18,7)	125,4	37,4	35,7	10,7	22,7	15,0

*pobranie siarki przez ziarno, nasiona i słomę, wyliczone jako iloczyn plonu ziarna i słomy (stosunek 1:1) i zawartości siarki ogólnej w zbożach (1,5 mgS/g) i w rzepaku (3,3 mgS/g)

w Puławach, podczas gdy cały powiat zamojski wnosi do emisji dwutlenku siarki tylko 0,1 tys. t. Podobny problem występuje w innych rejonach kraju, na przykład w województwie dolnośląskim emisja SO₂ wynosi 48,4 tys. t, z czego większość, bo 35,0 tys. t, przypada na powiat zgorzelecki, a w województwie mazowieckim największy wkład do emisji SO₂ (84,9 tys. t) wnosi powiat kozienicki (31,4 tys. t) [7].

Szacuje się, że naturalna zawartość siarki (S) w skałach osadowych na obszarze Polski wynosi 0,4%. Ponieważ gleby Polski są aż w 90% wytworzone ze skał osadowych, siarka zajmuje pozycję jednego z sześciu głównych składników gleb – N, P, K, Ca, Mg i S. Zawartość siarki w glebach krajowych zmienia się w zakresie 70÷1070 mg/kg, przy czym w glebach mineralnych, niepodlegających większej antropopresji, zawartość siarki ogółem nie przekracza na ogół 200 mg/kg. Gleby organiczno-mineralne i organiczne zawierają z reguły ponad dwukrotnie więcej siarki niż utwory mineralne z tym, że naturalna zawartość siarki nie przekracza 450 mg/kg [4, 6]. Ocenia się, że siarczany (SO₄²⁻) stanowią od kilku do 10% ogólnej zawartości siarki w glebach, to jest od <10 mgSO₄²⁻/kg do 50 mgSO₄²⁻/kg w przypadku gleb wytworzonych z utworów mineralnych, a w glebach organicznych do 150 mgSO₄²⁻/kg [4]. Zawartość siarki ogólnej i siarczanów w Polsce w cyklu 5-letnim bada IUNG w Puławach na zlecenie Instytutu Ochrony Środowiska. Na podstawie analizy zawartości siarczanów w próbkach gleb pobranych w 1995 r. i 2000 r. z głębokości 0÷20 cm na obszarze Polski stwierdzono, że największe obszary gleb zasiarzonych znajdowały się wówczas w południowo-środkowej i zachodniej części kraju, a także wokół aglomeracji warszawskiej. Na zanieczyszczenie siarką

wpłynęły także miejscowe źródła emisji, takie jak paleniska domowe oraz zakłady chemiczne. Ponadto na północy oraz południowym wschodzie Polski przeważały gleby o naturalnej, małej zawartości siarczanów (klasa 0), a na obszarze całego kraju gleby z podwyższoną zawartością siarczanów (klasa 1). Gleby silnie zdegradowane wskutek zanieczyszczenia (klasa 3) zajmowały w Polsce 4% powierzchni kraju. Największy udział w klasie 3 gleb silnie zanieczyszczonych miały województwa opolskie (13,02%), katowickie (10,48%), wrocławskie (7,93%), krakowskie (7,31%), częstochowskie (7,22%), bielskie (7,21%), wałbrzyskie (6,87%), stołeczne warszawskie (6,48%), jeleniogórskie (6,20%), sieradzkie (5,92%) i siedleckie (5,80%), podczas gdy województwo zamojskie miało 4,2% gleb silnie zasiarzonych klasy 3. Najmniej gleb klasy 3 odnotowano w województwach suwalskim (0%), łomżyńskim (0,39%) i białostockim (0,5%) [8].

Obecnie zawartość siarczanów w glebach Polski zawiera się w zakresie 3,6÷50,7 mgSO₄²⁻/kg (tab. 2). Oznacza to, że przy przeciętnej małej zawartości, wynoszącej 11,8 mgSO₄²⁻/kg, w warstwie ornej gleby (25 cm) znajduje się tylko 14,6 kgS/ha. Większość gleb, bo ponad 90%, w Polsce w 2012 r. znajdowało się w klasie o małej zawartości siarki (do 50 mgSO₄²⁻/kg). Tylko dwa badane punkty z 216, zlokalizowane w województwie kujawsko-pomorskim i lubelskim wykazywały wartości podwyższone (klasa IV – powyżej 150 mgSO₄²⁻/kg). W jednym z nich (punkt 123 w miejscowości Zalesie Barcińskie, gmina Barcin, powiat Żnin) odnotowano w 2012 r. 364 mgSO₄²⁻/kg, a w drugim (punkt 277 w Skowieszynie, gmina Końskowola, powiat Puławy) odnotowano 507 mgSO₄²⁻/kg. Najmniej siarczanów występuje w glebach w województwach

lubuskim, łódzkim, mazowieckim i podkarpackim, na co (zwłaszcza w Lubuskim) nakłada się mała emisja siarki. Także województwo lubelskie charakteryzuje się małą zawartością siarczanów w glebie ($12,0 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{kg}$) oraz małą emisją SO_2 (13,1 tys. t/a) i imisją SO_2 (15,4 kg/ha).

Zdaniem Światowego Instytutu Siarki istnieje groźba, że rosnący deficyt siarki stanie się czynnikiem decydującym o możliwości zapewnienia globalnego bezpieczeństwa żywnościowego [3]. Jak wynika z tabeli 2, w Polsce najmniejsze pobieranie siarki przez zboża (ziarno + słoma) występuje zwłaszcza we wschodniej i środkowej części kraju, największe zaś w województwach dolnośląskim, zachodnio-pomorskim i opolskim. Nieco inaczej wygląda pobieranie siarki przez rzepak (nasiona + słoma) – najmniejsze występuje w województwach mazowieckim i śląskim, największe zaś w zachodnio-pomorskim i kujawsko-pomorskim. Średnie pobieranie siarki przez zboża w Polsce wynosi $10,7 \text{ kg/ha}$, a w przypadku rzepaku $15,0 \text{ kg/ha}$. Tak mała wartość pobierania siarki zależy głównie od niewielkiego plonowania zbóż i rzepaku, jednak mała zasobność gleb i mała emisja sprawiły, że w Polsce nastąpił ujemny bilans siarki. Uwagę na to zjawisko zwrócono już w 2009 r. w pracy [9]. Brak siarki w środowisku nie tylko zmniejsza plony i zdrowotność roślin, ale także ich jakość [10]. Szczególnie dotyczy to współczesnego rolnictwa, gdzie stosuje się zintegrowane metody nawożenia i ochrony roślin, co może spowodować, że siarka stanie się czynnikiem decydującym o wielkości produkcji roślinnej.

Monitoring środowiska

W Polsce w celu zapewnienia wiarygodnych informacji o stanie środowiska został utworzony Państwowy Monitoring Środowiska (PMS), powołany ustawą z 20 lipca 1991 r. o Inspekcji Ochrony Środowiska (Dz.U. z 2007 r. nr 44, poz. 287, z późn. zm.). Główny Inspektor Ochrony Środowiska jest odpowiedzialny za opracowywanie wieloletnich programów Państwowego Monitoringu Środowiska obejmujących zadania wynikające z odrębnych ustaw, zobowiązań międzynarodowych oraz innych potrzeb wynikających z polityki ekologicznej państwa. Programy PMS są opracowywane od 1991 r. Obecnie zadania, obowiązki i kompetencje Inspekcji Ochrony Środowiska określają 34 ustawy i kilkadziesiąt rozporządzeń wykonawczych [7]. W ramach monitoringu dokonuje się w Polsce oceny m.in. zawartości SO_2 w powietrzu w 127 stanowiskach należących do 250 stacji, oceny jakości wody w rzekach i zbiornikach zaporowych w 1500 punktach pomiarowo-kontrolnych, ocenę wody w jeziorach w 300 punktach pomiarowych, ocenę wód przybrzeżnych i przejściowych w 46 punktach pomiarowo-kontrolnych, ocenę 161 jednolitych części wód podziemnych w oparciu o 1000 punktów pomiarowych oraz ocenę jakości gleby i ziemi w 216 punktach pomiarowo-kontrolnych. Ponadto bada się inne elementy zagrożenia, takie jak np. hałas czy odpady.

Oceny jakości powietrza wykonywane są w odniesieniu do obszaru strefy. Zgodnie z art. 87 ustawy Prawo ochrony środowiska strefę stanowią: (1) aglomeracja o liczbie mieszkańców powyżej 250 tys., (2) miasto (niebędące aglomeracją) o liczbie mieszkańców powyżej 100 tys., (3) pozostały obszar województwa, niewchodzący w skład aglomeracji i miast powyżej 100 tys. mieszkańców. Liczba stref w Polsce wynosi 46 (tab. 3). Oceny jakości powietrza pod względem ochrony zdrowia ludzi prowadzone są w każdej z 46 stref. W ocenach dotyczących ochrony roślin

uwzględnia się 16 stref – ocenie nie podlegają aglomeracje i miasta o liczbie mieszkańców powyżej 100 tys. Nazwy i kody stref określa rozporządzenie Ministra Środowiska z 2 sierpnia 2012 r. w sprawie stref, w których dokonuje się oceny jakości powietrza (Dz. U. z 10 sierpnia 2012 r., poz. 914). Ocenę zawartości SO_2 pod względem zdrowia stanowią 4 klasy: 1 – nie przekracza wartości dolnego oszacowania (do 50 mg/m^3), 2 – pomiędzy dolnym a górnym progiem oszacowania (do 75 mg/m^3), 3a – pomiędzy górnym a dopuszczalnym progiem oszacowania (do 125 mg/m^3), 3b – powyżej wartości dopuszczalnych lub docelowych. Pod względem zdrowia ocena prowadzona jest w klasach 1, 3a i 3b, natomiast pod względem ochrony roślin w klasach R1, R2, R3a, R3b. Klasyfikacji SO_2 dokonuje się z uwzględnieniem różnych czasów uśredniania wartości – poziomów dopuszczalnych lub docelowych: rok, 24h, 8h i 1h w przypadku kryteriów związanych z ochroną zdrowia oraz rok, pora zimowa i okres wegetacyjny w przypadku kryteriów związanych z ochroną roślin [7].

W wyniku pięcioletniej (2009–2013) oceny jakości powietrza przeprowadzonej przez wojewódzkie inspektoraty ochrony środowiska w 2014 r., ze względu na zanieczyszczenie SO_2 klasę pierwszą uzyskało w Polsce łącznie 29 stref, co stanowi ok. 63% ogólnej liczby stref w kraju. Klasę drugą przypisano 9 strefom w kraju, a 8 stref uzyskało klasy 3a oraz 3b (strefy położone na obszarze województw dolnośląskiego, małopolskiego, mazowieckiego i śląskiego). Poprzednią pięcioletnią ocenę jakości powietrza pod względem zawartości dwutlenku siarki, z uwzględnieniem kryteriów ustanowionych ze względu na ochronę zdrowia ludzi, wykonano w 2010 r. Porównując wyniki uzyskane w ostatniej ocenie (2014 r.) z wynikami wcześniejszej oceny (2010 r.) można stwierdzić, że w przypadku 34 stref w skali kraju klasy nie uległy zmianie. Pogorszenie nastąpiło w 7 strefach, natomiast w przypadku 5 stref wynik oceny uległ poprawie (tab. 3).

Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska kontroluje zawartość siarki w glebie na podstawie badań prowadzonych przez Instytut Upraw, Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach. W tym celu pomiar zawartości siarczanów (SO_4^{2-}) i siarki ogólnej (S) wykonywany jest w 216 punktach pomiarowo-kontrolnych, zlokalizowanych na gruntach ornych odpowiadających charakterystyce pokrywy glebowej kraju. Punkty te określone są współrzędnymi za pomocą GPS z dokładnością do 5 m. Wokół punktu centralnego z kwadratu o wymiarach $10 \text{ m} \times 10 \text{ m}$ pobieranych jest 20 równomiernie rozmieszczonych próbek indywidualnych za pomocą stalowej sondy glebowej z głębokości 0–20 cm [6].

Materiał i metody badań

Zamojszczyzna położona jest w południowo-wschodniej części Polski. Dokładne jej położenie określają następujące współrzędne geograficzne: długość geograficzna wschodnia od $11^{\circ}24''$ do $24^{\circ}09''$ oraz szerokość geograficzna północna od $50^{\circ}15''$ do $51^{\circ}00''$. Rozciągłość południkowa wynosi 86 km, a równoleżnikowa 122 km. Powierzchnia Zamojszczyzny wynosi 63,07 tys. ha (6307 km^2), co stanowi 1,6% powierzchni Polski. Użytki rolne stanowią 71%, a lasy 23% powierzchni. Na obszarze Zamojszczyzny wyróżnia się następujące makroregiony: Wyżynę Lubelską, Roztocze, Kotlinę Sandomierską, Polesie Wołyńskie, Wyżynę Zachodnio-Wołyńską i Pobuże [12]. Największe znaczenie, jako skały macierzyste gleb uprawnych i leśnych,

Tabela 3. Liczba stref z uwagi na zawartość SO₂ w powietrzu w poszczególnych klasach w układzie województw (klasa stref, ochrona zdrowia) [11]Table 3. Number of zones according to SO₂ level in the air in individual classes in voivodships (zone class, health care) [11]

Województwo	Kod strefy	Liczba stref w województwie	Liczba stref w klasie (2009–2013)				Zmiany w roku 2013 → 2010		
			1	2	3a	3b	bez zmian	pogorszenie	poprawa
Dolnośląskie	PL0204	4	3	–	1	–	2	1	1
Kujawsko-Pomorskie	PL0404			1	–				
Lubelskie	PL0602	2	2	–	–	–	–	–	–
Lubuskie	PL0803	3	3	–	–	–	3	–	–
Łódzkie	PL1002	2	–	2	–	–	2	–	–
Małopolskie	PL1203	3	1	1	–	–	1	–	2
Mazowieckie	PL1404	4	–	3	1	–	3	1	–
Opolskie	PL1602	2	1	1	–	–	1	–	–
Podkarpackie	PL1802		–	–	–	–	2	–	–
Podlaskie	PL2002	2	2	–	–	–	1	–	1
Pomorskie	PL2202								
Śląskie	PL2405	5	–	–	3	2	3	2	–
Świętokrzyskie	PL2602	2	–	–	–	–	2	–	–
Warmińsko-Mazurskie	PL2803	3	2	–	–	–	3	–	–
Wielkopolskie	PL3003		1	–	–	–	2	1	–
Zachodniopomorskie	PL3203	3	3	–	–	–	3	–	–
Polska średnio	–	46	29	9	5	3	34	7	5

odgrywają utwory czwartorzędowe oraz plejstoceniowe (lessowe i lessowate, piaski starych tarasów akumulacyjnych, piaski wolnolodowcowe oraz piaski i gliny zwałowe), które zajmują 65% powierzchni. Ich przeciętna miąższość waha się od 10 m do 15 m. Starsze osady kredowe (senońskie) i trzeciorzędowe (mioceńskie) stanowią około 15%, a młodsze holoceniowe (mady i piaski rzeczne oraz złoża torfowe) pozostałe 20% powierzchni [12]. Udział poszczególnych typów gleb w powierzchni użytków rolnych jest następujący: gleby bielcowe i płowe – 14,6%, gleby brunatne właściwe – 12,1%, gleby brunatne wylugowane i kwaśne – 34,4%, czarnoziemy właściwe, zdegradowane i deluwialne – 14,6 %, pozostałe gleby (czarne ziemie, glejowe, mułowo-torfowe, murszowe, mady, rędziny) – 24,3% [13].

Zamojszczyzna charakteryzuje się małymi zasobami wód powierzchniowych. Cały obszar zalicza się w całości do zlewni Wisły. Główną osią wodną jest Wieprz wraz z dopływami. Wschodnią część Zamojszczyzny odwadnia Bug, a przede wszystkim jego lewostronny dopływ Huczwa. Z części południowo-zachodniej wody powierzchniowe spływają Tanwią i jej dopływami (Sopot, Szum, Czarna Łada i Biała Łada) bezpośrednio do Sanu. Region Pobuża odwadniany jest w kierunku wschodnim przez Sołokiję – lewy dopływ Bugu. U podnóża Roztocza występuje linia źródeł. Występowanie wód podziemnych związane jest z budową geologiczną terenu. Na Zamojszczyźnie można wydzielić obszary o następujących głębokościach występowania wód podziemnych: 0–5 m (południowo-zachodnia część regionu zaliczana do Równiny Puszczańskiej, Płaskowyż Tarnogrodzki, na wschód od doliny Huczwy, Dolina Bugu), 5–20 m (obszary pozadolinowe pokryte piaskami pylastymi oraz glinami zwałowymi, Padół Zamojski,

Roztocze) oraz ponad 20 m (Wyniosłość Gielczewska, Działy Grabowieckie, Wyżyna Lubelska, Roztocze Zachodnie, wschodnia część Grzędy Sokalskiej).

Na terenie Zamojszczyzny 23% powierzchni stanowią lasy (ok. 14,5 tys. ha). Większość roślinności na tym terenie należy do działu bałtyckiego, a tylko niewielka jej część do czarnomorskiego, czy karpacciego. Zetknięcie się w tym miejscu wpływów aż trzech działów sprawiło, że przez obszar ten przebiegają granice zasięgów niektórych drzew, a mianowicie: wschodnia – buka, północna – jawora, jodły, świerka górskiego oraz południowa – świerka północnego. Zbocza wzniesień Roztocza porasta jodła i buczyna karpacza. W dolnych partiach Roztocza i na Równinie Biłgorajskiej przeważa sosna i świerk, natomiast na pozostałym obszarze przeważają lasy liściaste, których największe kompleksy występują w okolicach: Skierbieszowa, Kopyłowa, Mirca, Dołhobyczowa, Tyszowiec i Lipowca [14]. Do osobliwości leśnych należy zaliczyć Roztoczański Park Narodowy, w którym występuje osiem rezerwatów leśnych. Cztery spośród nich to rezerваты ścisłe (Bukowa Góra, Obrocz, Nart, Czerkies), obejmujące najcenniejsze fragmenty buczyny karpacciej i boru jodłowego. Zróżnicowanie podłoża geologicznego, stosunków wodnych i rzeźby terenu decyduje o dużej różnorodności gleb – na zboczach i wierzchołkach dominują gleby brunatne, płowe i rędziny wytworzone z gezów, opok, margli i lessu. Znaczną powierzchnię zajmują gleby bielcowe i rdzawe wytworzone z piasków zalegających w dnach dolin. W dolinach rzecznych i zagłębieniach wytworzyły się gleby bagienne i torfowe [15].

W niniejszej pracy do oceny zawartości siarki ogólnej i siarczanów w biosferze Zamojszczyzny wykorzystano wyniki badań własnych, zebranych w doświadczeniach

przeprowadzonych w latach 2005–2011. Wyniki te uzupełniono o dane zebrane w WIOŚ w Lublinie (Delegatura w Zamościu), dotyczące zawartości siarki w powietrzu, glebach leśnych i rolniczych, mchach (*Pleurozium schreberi*), wodach rzecznych i podziemnych. Jako odniesienie do obecnych wyników przyjęto dane z badań własnych wykonanych w latach 2000–2003 [16]. Analizy poszczególnych form siarki przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi metodami, natomiast wyniki odniesiono do wartości określonych w odpowiednich przepisach. Zawartość siarki w glebie określono według zaleceń Instytutu Upraw, Nawożenia i Gleboznawstwa (tab. 4).

Tabela 4. Zawartość siarczanów w glebach [6, 17, 18]
Table 4. Sulphate content in soils [6, 17, 18]

Grupa gleb	Zawartość siarczanów, mgSO ₄ ²⁻ /kg			
	I	II	III	IV
A – lekkie, 0+20% frakcji 0,02 mm	<15	16+25	26+35	>35
B – średnie, 21+35% frakcji 0,02 mm	<20	21+30	31+40	>40
C – ciężkie, >35% frakcji 0,02 mm	<25	26+35	36+50	>50
D – mineralno-organiczne, 10+20% subst. org.	<30	31+50	51+100	>100
E – organiczne, 20% subst. org.	<50	51+100	101+150	>150

Zawartość: I – niska, II – średnia, III – wysoka, IV – podwyższona

Dyskusja wyników

Biosfera Zamojszczyzny charakteryzuje się małą zawartością siarki. W powietrzu w latach 2010–2012 odnotowano obecność dwutlenku siarki średnio w ilości 2,1÷6,9 µg/m³, co nie przekracza wartości dopuszczalnej w przypadku ochrony zdrowia i roślin. Zawartość ta jest porównywalna z wynikami pomiarów wykonanych w latach 2000–2003 (tab. 5). Na terenie Roztoczańskiego Parku Narodowego zawartość SO₂ w powietrzu nie przekraczała w tym samym czasie 3,0 µg/m³ [19]. Według danych Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska zawartość jonów SO₄²⁻ w opadach atmosferycznych w 2010 r. wynosiła w Łebie 0,33 µgS/dm³, w Puszczy Boreckiej (Diabla Góra) – 0,45 µgS/dm³, w Warszawie (Bielany) – 0,56 µgS/dm³ oraz na Śnieżce – 0,79 µgS/dm³, natomiast mokra depozycja siarki w tych rejonach kształtowała się następująco: Łeba – 0,30 gSO₄²⁻/m², Puszcza Borecka (Diabla Góra) – 0,29 gSO₄²⁻/m², Warszawa (Bielany) – 0,36 gSO₄²⁻/m² oraz Śnieżka – 0,74 gSO₄²⁻/m² [9].

Emisja SO₂ w latach 2010–2012 plasowała badany region Zamojszczyzny, na tle woj. lubelskiego, na 11. miejscu według województw w kraju i wynosiła 13,1 tys. t/a, z czego przeszło 8 tys. t/a wnosili Zakłady Azotowe w Puławach. Wynika to głównie z braku większych emitorów i wybitnie rolniczego charakteru regionu (tab. 2). Największą emisję SO₂ w Polsce w 2010 r. odnotowano w województwach mazowieckim (97,3 tys. t/a), śląskim (92,5 tys. t/a), łódzkim (89,0 tys. t/a) oraz dolnośląskim

Tabela 5. Średnia zawartość siarki w biosferze Zamojszczyzny w latach 2000–2003 [16]
Table 5. Average sulphur content in biosphere of Zamość Region in the period 2000–2003 [16]

Element biosfery	Miejscowość	Rok	Zawartość siarki, jednostka	
Powietrze	Zamość, ul. Hrubieszowska 69A	2000	1,8 µgSO ₂ /m ³	
		2003	2,9 µgSO ₂ /m ³	
Mchy	Zwierzyniec (RPN)	2000	1,0 gS/kg	
		2002	1,2 gS/kg	
Chwasty	Malice	2001	3,35 gS/kg	
		2002	2,50 gS/kg	
Pszenżyto (ziarno)		2001	1,78 gS/kg	
		2003	1,39 gS/kg	
Ziemniak (bulwy)		2001	1,15 gS/kg	
		2003	1,55 gS/kg	
Gleba rolnicza		2001	13,9 mgSO ₄ ²⁻ /kg	
		2003	11,8 mgSO ₄ ²⁻ /kg	
Gleba leśna		Zwierzyniec (RPN)	2000	35,8 mgSO ₄ ²⁻ /kg
		Stupy Malowany Most		32,8 mgSO ₄ ²⁻ /kg
Woda źródłana	Krasnobród	2001	18,6 gSO ₄ ²⁻ /m ³	
		2003	20,6 gSO ₄ ²⁻ /m ³	
	Obrocz	2001	24,2 gSO ₄ ²⁻ /m ³	
	Lipisko	2003	20,3 gSO ₄ ²⁻ /m ³	
Woda podziemna (studnie kopane)	Hrubieszów	2000	166,0 gSO ₄ ²⁻ /m ³	
	Tomaszów Lubelski		92,4 gSO ₄ ²⁻ /m ³	
			2003	29,3 gSO ₄ ²⁻ /m ³
Woda podziemna (piezometry 3+72 m)	Hrubieszów (kreda)	2000	10,7 gSO ₄ ²⁻ /m ³	
	Łabunie (kreda)	2001	31,4 gSO ₄ ²⁻ /m ³	
	Zamość (kreda)	2003	11,1+47,8 gSO ₄ ²⁻ /m ³	
	Uchanie (czwartorzęd)	2000	35,6 gSO ₄ ²⁻ /m ³	

(54,2 tys. t/a), przy czym na tych terenach emisja w dużej mierze ma charakter punktowy [7]. Na terenie Zamojszczyzny znajduje się niewiele punktowych źródeł emisji SO_2 , gdyż jest to mało uprzemysłowiony region kraju. Monitoringowi WIOŚ podlega jedynie Krajowa Spółka Cukrowa SA w Toruniu (Oddział „Cukrownia Werbkowice” SA w Werbkowicach), która wyemitowała w 2011 r. dwutlenek siarki w ilości 130,5 t oraz Przedsiębiorstwo Wielobranżowe ATEX w Zamościu, którego emisja SO_2 w tym samym roku wyniosła 176,8 t. Imisja SO_2 (depozyt suchy i mokry) na Zamojszczyźnie w 2003 r. wyniosła ogółem 1822 t [16]. W przeliczeniu na powierzchnię stanowiło to w okolicach Biłgoraja 10 kg/ha, Zamościa – 15 kg/ha, Tomaszowa Lubelskiego – 17 kg/ha oraz Hrubieszowa (region graniczący z Ukrainą) – 31 kg/ha. Średni opad siarki w Polsce w latach 2000–2002 wynosił przeciętnie 11,5 kg/ha [1], natomiast na terenie Parku Krajobrazowego „Puszcza Zielonka” imisja SO_2 w latach 1992–2006 nie przekraczała 10,0 kg/(km²·d), przy czym w badanym czasie nastąpiło jej zmniejszenie w porównaniu do lat wcześniejszych [20]. Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, że średnia imisja SO_2 w Polsce w 2010 r. wynosiła 18,7 kg/ha. Należy przy tym zauważyć, że w odróżnieniu do emisji depozyt siarki był bardziej równomiernie rozłożony na terenie Polski i wahał się w poszczególnych województwach od 12,6 kg/ha w warmińsko-mazurskim do 23,6 kg/ha w śląskim. Według danych KOBIZE [21] emisja SO_2 w Polsce w 2012 r. wyniosła 853,3 tys. t, co oznacza jej zmniejszenie o ponad 70% w porównaniu do lat 1990–2012. Jest to spowodowane przede wszystkim załamaniami się przemysłu ciężkiego w końcu lat 80. i zmniejszeniem udziału węgla (kamiennego i brunatnego) w paliwach stosowanych do produkcji ciepła i energii elektrycznej w latach 1990–1999. Ponadto wpływ na zmniejszenie emisji SO_2 miało wprowadzanie instalacji odsiarczania spalin [19, 22].

Rzeki Zamojszczyzny pod względem ilości siarczanów mieszczą się w I klasie czystości, przy czym ich zawartość wykazuje rejonowe i sezonowe wahania. Najwięcej siarczanów notowano w wodach Bugu – 63,0÷69,0 g SO_4^{2-} /m³, a najmniej Wieprza – 12,4÷20,1 g SO_4^{2-} /m³ (tab. 6). Jak wynika z danych zebranych przez WIOŚ w Lublinie, nasilenie zasolenia siarczanami występuje od listopada do maja, natomiast od czerwca do września ich zawartość w wodzie znacznie maleje. Należy stwierdzić, że zawartość siarczanów w rzekach Zamojszczyzny w 2012 r. nie różniła się znacząco od ich ilości w 2003 r.

Tabela 6. Punkty pomiarowe i zawartość siarczanów w wodach rzecznych (WIOŚ Lublin)

Table 6. Measuring points and sulphate content in river water (WIOŚ Lublin)

Rzeka	Punkt pomiarowy (km)	Zawartość siarczanów g SO_4^{2-} /m ³	
		2003	2012
Wieprz	Szczebrzeszyn (250,8)	20,1	–
	Obroc (268,6)	18,0	–
	Majdan Wielki (289,9)	12,4	10,0
Bug	Zosin (523,3)	76,7	69,0
	Horodło (514,7)	70,2	63,0
Huczwa	Werkowice (23,3)	31,7	–
	Tyszowice (42,8)	22,8	32,0
Rzeczycza	Korczmin (5,5)	30,4	–
Szysła	Tarnoszym (0,3)	28,2	–

Ładunek siarki wnoszony wraz z opadem wpływa na intensywność procesu zakwaszenia gleby i wody [22], przy czym zawartość siarczanów w wodzie deszczowej wynosi najczęściej 0,7÷2,2 g/m³ [23]. Należy zatem uznać, że mały stopień antropopresji na powietrze i glebę wpływa korzystnie na zawartość siarczanów w wodach i nie zakłóca ich naturalnego składu chemicznego, w tym podwyższonej zawartości siarczanów w niektórych wodach źródłanych. Zawartość siarki ogólnej w glebach leśnych Roztoczańskiego Parku Narodowego we wszystkich badanych próbkach była na poziomie jej naturalnej zawartości. Gleby brunatne zawierały od 7,9 mgS/kg do 114,3 mgS/kg, natomiast gleby bielcowe w warstwie do 30 cm zawierały siarkę w ilości 106,5 mgS/kg, a w warstwie 30÷60 cm – 80,7 mgS/kg. W 2011 r. nastąpiło niewielkie zwiększenie zawartości siarki ogólnej i siarczanów we wszystkich badanych próbkach gleby Roztoczańskiego Parku Narodowego w stosunku do 2007 r., jednak mieściło się ono w zakresie ich zawartości naturalnej (tab. 7 i 8).

Tabela 7. Wykaz punktów, w których oceniano chemizm gleb leśnych i rolnych (badania własne, WIOŚ Lublin)

Table 7. Listing of points where forest and agricultural soils chemistry was assessed (own research, WIOŚ Lublin)

Miejscowość (gmina)	Typ gleb	Kompleks przydatności rolniczej gleb	Klasa bonitacyjna gleb	
Zwierzyniec** (Zwierzyniec)	LW	leśne	–	
Kosobudy** (Zwierzyniec)	BD		4	IIIa
Obroc** (Zwierzyniec)				
Malice* (Werkowice)		4	IIIa	
Wielęcza** (Szczebrzeszyn)	BE	1	II	
Kalinowice** (Zamość)	BD	2	IIIa	
Alojzów** (Werkowice)	BE			
Rogalin** (Horodło)	BF	1	I	
Ułhówek** (Ułhówek)	CWł			

LW – bielcowe, BE – brunatne właściwe, BD – brunatne wylugowane, BF – mady brunatne, CWł – czarnoziemny właściwe
*badania własne, **WIOŚ Lublin

Zawartość siarki w glebach leśnych Ojcowskiego Parku Narodowego badano w pracy [25]. Glebami reprezentatywnymi były rędziny brunatne i gleby płowe. Największe ilości siarczanów zawierały powierzchniowe warstwy organiczne – rędziny (104,2÷248,0 mg/kg) i gleby płowe (101,0÷232,0 mg/kg). W warstwach próchnicznych zawartość siarki była mniejsza (rędziny 14,1÷91,4 mg/kg, gleby płowe 16,5÷35,5 mg/kg) i zbliżona do wartości w poziomach spągowych analizowanych profilów (rędziny 12,5÷26,9 mg/kg, gleby płowe 9,1÷67,5 mg/kg). W glebach płowych stwierdzono małe zróżnicowanie między poziomami eluwalnymi (15,9÷47,3 mg/kg) i iluwalnymi (12,3÷49,8 mg/kg). W pracy [26] stwierdzono, że w glebach na terenie Parku Narodowego Gór Stołowych całkowita zawartość siarki mieściła się w zakresie od 80 mg/kg do 2401 mg/kg, przy czym w poziomach organicznych jej ilość była znacznie większa (674÷2401 mg/kg) niż w mineralnych

Tabela 8. Zawartość siarki w glebach leśnych i mchach (*Pleurozium schreiberi*) Roztoczańskiego Parku Narodowego (WIOŚ Lublin)
Table 8. Sulphur content in forest soils and mosses (*Pleurozium schreiberi*) of National Park of Roztocze (WIOŚ Lublin)

Punkt pomiarowy	Głębokość cm	Gleba leśna				Mchy	
		Siarka ogólna, mgS/kg		Siarczany, mgSO ₄ ²⁻ /kg		Siarka ogólna, mgS/kg	
		2007	2011	2007	2011	2007	2011
Obwód Ochronny Obroc – Malowany Most (przy torach LHS)	30	7,9	36,7	8,5	11,1	830	830
	60	–	52,4	–	16,1	–	–
Obwód Ochronny Obroc – Malowany Most (150 m od torów LHS)	30	51,8	85,6	16,3	77,7	830	780
	60	–	64,5	–	60,4	–	–
Obwód Ochronny Kruglik	30	74,9	96,7	16,3	28,7	1090	610
	60	–	68,8	–	20,9	–	–
Obwód Ochronny Słupy	30	51,8	77,7	17,6	23,2	250	730
	60	–	114,3	–	34,1	–	–
Obwód Ochronny Bukowa Góra	30	–	106,5	–	32,0	840	810
	60	–	80,7	–	24,0	–	–

(maks. 580 mg/kg). Wyniki opisane w pracy [26] należy uznać za zbliżone z wynikami badań własnych, które są odniesione do Roztoczańskiego Parku Narodowego.

Monitoring prowadzony przez WIOŚ w Lublinie na terenie Roztoczańskiego Parku Narodowego obejmuje również badania mchów (*Pleurozium schreiberi*), które są dobrymi bioindykatorami do określania zanieczyszczenia środowiska. Badania mchów prowadzono w tych samych profilach pomiarowych, co gleby leśne. W porównaniu do 2007 r. zawartość siarki ogólnej w 2011 r. w mchach (w odniesieniu do suchej masy) zmalała w obwodzie ochronnym Kruglik (z 1090 mg/kg do 610 mg/kg), natomiast w obwodzie Słupy odnotowano jej wzrost (z 250 mg/kg do 730 mg/kg). Zawartość siarki w mchach w analizowanych latach była porównywalna z wynikami z lat 2000–2003 (tab. 5 i 8), co oznacza, że zawartość siarki ogólnej w mchach utrzymuje się w zakresie małych ilości charakterystycznych na czystych obszarach Polski. W pracy [27] badano zawartość siarki ogólnej w mchach w Małych Pieninach. Również tam stwierdzono niewielką zawartość siarki ogólnej, wynoszącą 180÷280 mgS/kg. Dodatkowo badaniom poddano modrzew europejski, w którym zawartość siarki ogólnej w igłach wynosiła od 500÷990 mgS/kg oraz w pędach 420÷530 mgS/kg [28]. Zawartość siarki ogólnej w mineralnych glebach pól uprawnych Zamojszczyzny wynosi 72÷280 mgS/kg, zaś siarczany 8,1÷18,8 mgSO₄²⁻/kg (tab. 9). Według klasyfikacji IUNG [6, 17, 18] wartości te

Tabela 9. Zawartość siarki w warstwie ornej gleb uprawnych
Table 9. Sulphur content in arable layer of agricultural soils

Miejscowość	Siarka ogólna mgS/kg		Siarczany mgSO ₄ ²⁻ /kg		Stopień zawartości wg IUNG	
	2005	2010	2005	2010	2005	2010
Malice*	174	72	13,9	10,3		
Wielącza**	260	210	10,8	8,1		
Kalinowice**		270	12,5	12,0		
Alojzów**	250	170	13,8	8,8		
Rogalin**	200	130		9,7		
Ulhówek**	280	220	18,8	12,7		

*badania własne, **WIOŚ Lublin

prezentują małą zawartość siarczany w glebie. W porównaniu do wcześniejszych lat badań zawartość siarki przyswajalnej zmniejszyła się znacznie, co może oznaczać konieczność jej uzupełnienia przez stosowanie nawozów mineralnych pod rośliny upraw polowych (zawartość siarczany w glebach uprawnych Polski zawiera się w zakresie 3,6÷50,7 mgSO₄²⁻/kg). Wynika to również z faktu, że zawartość siarczany pochodzenia naturalnego i antropogenicznego w poziomie próchnicznym wszystkich gleb Polski waha się w bardzo szerokim zakresie 1÷500 mgSO₄²⁻/kg, tj. od ilości śladowych do wielokrotnie przekraczających naturalną zawartość w glebie [6]. Należy uznać, że w rejonach, w których przeważają gleby lekkie, gdzie zawartość siarczany z reguły jest mała i jest ona podatna na wymywanie oraz przy braku zakładów przemysłowych, zawartość tej formy siarki w glebie może być poniżej poziomu krytycznego, za który uważa się 10 mgSO₄²⁻/kg. Taka sytuacja występuje w większości badanych punktów pomiarowo-kontrolnych w Polsce. Jedynie w województwach opolskim i podlaskim nie stwierdza się krytycznego poziomu zawartości siarki w glebie (tab. 2).

Jak wykazano w badaniach własnych, rośliny rolnicze nie akumulowały nadmiernej ilości siarki również w plonach rolniczych. Na podstawie badań polowych przeprowadzonych w latach 2007–2011 stwierdzono, że ziarno pszenicy jarego zawierało w suchej masie siarkę w ilości od 1400 mgS/kg do 1760 mgS/kg, ziarno pszenicy jarej od 1280 mgS/kg do 1370 mgS/kg, a bulwy ziemniaka od 1210 mgS/kg do 1370 mgS/kg [27, 28]. Wartości te były zbliżone do danych uzyskanych w latach 2001–2003 (tab. 5). Dane te mogą wskazywać na zbyt małą zawartość tego pierwiastka w plonach, gdyż optymalna zawartość siarki ogólnej w roślinach uprawnych wynosi 0,05÷1,5% suchej masy, a najczęściej wynosi ona jednak 0,2÷0,5% [29–32].

Wnioski

◆ Zanieczyszczenie siarką biosfery (emisja, imisja) może powodować dotkliwe skutki w postaci wielu niekorzystnych zmian. Szczególnie niebezpieczny jest wzrost kwasowości gleby, gdyż powoduje zwiększone uruchamianie szkodliwych metali śladowych.

♦ Zamojszczyzna na tle kraju jest małym regionem. Stanowi tylko 1,6% powierzchni Polski i charakteryzuje się małym poziomem urbanizacji i industrializacji, co pozwala utrzymać tę część kraju wolną od zanieczyszczeń antropogenicznych i nie obciążoną ładunkiem siarki. Powiat zamojski wnosi do krajowej emisji zaledwie 0,1 tys. tSO₂/a, zaś emisja dwutlenku siarki wynosi około 15,4 kgSO₂/ha. Przeciętna zawartość siarki w powietrzu wynosi 2,1÷4,5 μgSO₂/m³, w glebie leśnej – 7,9÷114,3 mgS/kg oraz 8,5÷77,7 mgSO₄²⁻/kg, w rolniczej 72,0÷270,0 mgS/kg oraz 8,1÷12,7 mgSO₄²⁻/kg, w wodach powierzchniowych 12,4÷69,0 gSO₄²⁻/m³, w mchach 250÷1090 mg/kg oraz w ziarnie zbóż i bulwach ziemniaków 1210÷1760 mg/kg. Ocena stopnia zanieczyszczenia siarką atmosfery, litosfery i hydrosfery oraz fitocenozy Zamojszczyzny jest bardzo korzystna na tle innych regionów w Polsce i z tego względu można ją przyjąć za region kontrolny.

♦ Większość gleb w Polsce znajduje się w klasie o małej zawartości siarki (do 50 mgSO₄²⁻/kg). Tylko dwa badane punkty z 216, zlokalizowane w województwie kujawsko-pomorskim i lubelskim, wykazywały wartości podwyższone (klasa IV, powyżej 150 mgSO₄²⁻/kg). Podkreślając znaczenie siarki w rolnictwie w Polsce i na świecie należy zaznaczyć, że wzrasta deficyt tego pierwiastka w glebie. Obecnie szacuje się, że globalny deficyt siarki w 2015 r. będzie wynosił 12,5 mlnt. W Polsce problem z niedoborami tego makroelementu także systematycznie rośnie, głównie ze względu na zmniejszanie się zawartości jego form przyswajalnych w glebie.

LITERATURA

1. W. GRZEBISZ, K. PRZYGOCKA-CYNA: Aktualne problemy gospodarowania siarką w rolnictwie polskim. *Nawozy i Nawożenie. Fertilizers and Fertilization* 2003, vol. 4, nr 17, ss. 64–77.
2. S. HANEKLAUS, E. BLOEM, E. SCHNUG: The global sulphur cycle and its links to plant environment. In: Y.P. ABROL, A. AHMAD [Eds.]: *Sulphur in Plants*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2003.
3. B. BARCZAK: Siarka jako składnik pokarmowy kształtujący wielkość i jakość plonów wybranych roślin uprawnych. Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Rozprawy nr 144, Bydgoszcz 2010.
4. H. KLIKOCA: Zasoby siarki w Polsce oraz jej znaczenie w przemyśle i rolnictwie. *Przemysł Chemiczny* 2011, vol. 90, nr 9, ss. 1728–1737.
5. J. SIUTA, M. REJMAN-CZAJKOWSKA: Siarka w biosferze. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1980.
6. G. SIEBIELEC, B. SMRECZAK, A. KLIMKOWICZ-PAWLAS, B. MALISZEWSKA-KORDYBACH, H. TERELAK, P. KOZA, M. ŁYSIAK, R. GAŁĄZKA, M. PECIO, B. SUSZEK, T. MITURSKI, B. HRYŃCZUK [red.]: *Monitoring chemizmu gleb w Polsce w latach 2010–2012*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2012.
7. Stan środowiska w województwach. Główny Inspektorat Środowiska, Warszawa 2010–2014.
8. T. MOTOWICKA-TERELAK, H. TERELAK: Siarka w glebach Polski – stan i zagrożenie. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1998.
9. H. KLIKOCA: Sulfur supply in Polish agriculture. In: A. SIRKO, L.J. de KOK, S. HANEKLAUS, M.J. HAWKESFORD, H. RENNENBERG, K. SAITO, E. SCHNUG, I. STULEN [Eds.]: *Sulfur Metabolism in Plants*. Backhuys Publishers, Leiden, Margraf Publishers, Weikersheim 2009.
10. R. GAJ, H. KLIKOCA: Wielofunkcyjne działanie siarki w roślinie – od żywienia do ochrony. *Progress in Plant Protection/Postępy w Ochronie Roślin* 2011, vol. 51, nr 1, ss. 33–44.
11. Wyniki pięcioletniej oceny jakości powietrza w strefach w Polsce wykonanej na potrzeby ustalenia odpowiedniego sposobu ocen rocznych zgodnie z art. 88 ustawy z dnia 27.04.2001 r. – Prawo ochrony środowiska. Zbiorny raport krajowy z pięcioletniej oceny jakości powietrza w strefach za lata 2009–2013, WIOS, Warszawa, 2014.
12. J. KONDRACKI: *Geografia Polski. Mezoregiony fizyczno-geograficzne*. PWN, Warszawa 1994.
13. H. KERN, K. BUDZYŃSKA, K. GAĐOR, J. HOŁOWIŃSKI, B. ZBYSŁAW, T. DEPUTAT: *Warunki przyrodnicze produkcji rolnej*. Województwo Zamojskie. IUNG, Puławy 1990.
14. R. RESZEL: *Środowisko przyrodnicze województwa zamojskiego*. Wydział Ochrony Środowiska UW, Zamość 1992.
15. M. ZIEMIŃSKA-SMYK. Flora segetalna w otulinie Roztoczańskiego Parku Narodowego. *Acta Agrobotanica* 2004, vol. 59, nr 2, ss. 275–289.
16. H. KLIKOCA: Prognoza potencjalnych niedoborów siarki w glebach uprawnych Zamojszczyzny – przydatność modelu MOPS. *Fragmenta Agronomica* 2005, vol. 22, nr 4, ss. 51–70.
17. A. KABATA-PENDIAS, T. MOTOWICKA-TERELAK, M. PIOTROWSKA, T. TERELAK, T. WITEK: Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. IUNG, Puławy 1993.
18. A. KABATA-PENDIAS, M. PIOTROWSKA: *Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.
19. T. SŁOWIK, I. JACKOWSKA, W. PIEKARSKI: Problemy zanieczyszczenia środowiska przez infrastrukturę transportową na przykładzie Roztoczańskiego Parku Narodowego. *Acta Agrophysica. Rozprawy i Monografie* 2008, nr 165.
20. C. BEKER, A. SIENKIEWICZ A: Ocena stanu zagrożenia środowiska leśnego Puszczy Zielonka przez zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w latach 1992–2006. *Sylvan* 2009, vol. 153, nr 7, ss. 451–456.
21. Inwentaryzacja gazów cieplarnianych w Polsce dla lat 1988–2014. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Energią, Warszawa 2014 (www.ios.pl, www.kobize.pl).
22. M.A. GOSTOMCZYK, A. RZEPECKA-SKRZAT: Przegląd metod łącznego usuwania dwutlenku siarki i tlenków azotu z gazów odlotowych. *Ochrona Środowiska* 1996, vol. 18, nr 3, ss. 27–32.
23. I.R. KENNEDY: *Acid Soil and Acid Rain*. 2^{ed}. Research Studies Press, Taunton 1992.
24. J. DYŚKO, W. KOWALCZYK: *Opracowanie składu pożywek nawozowych w oparciu o jakość wody*. Instytut Ogrodnictwa, Skierniewice 2012 (www.inhort.pl).
25. R. MAZUREK, P. ZADROŻNY: Sulphur in the forest soil of the Ojców National Park Ecological. *Chemistry and Engineering A* 2013, Vol. 20, No. 11, pp. 1327–1333.
26. K. SZOPKA: Zawartość siarki w glebach wytworzonych z piaskowców na terenie Parku Narodowego Gór Stołowych. *Opera Corncotica* 2000, nr 37, ss. 120–126.
27. E. PANEK, M. SZCZEPAŃSKA: Metale śladowe i siarka w wybranych gatunkach roślin w Pieninach Małych. *Gospodarka surowcami mineralnymi* 2005, nr 21, z. 1, ss. 89–109.
28. H. KLIKOCA, J. SACHAJKO: Kompleksowa ocena agrotechnologii ziemniaka i pszenżyta jarego. *Acta Agrophysica. Rozprawy i Monografie* 2011, nr 195, ss. 1–129.
29. H. KLIKOCA, M. CYBULSKA: Sulphur and nitrogen fertilization of spring wheat. Mineral fertilization of spring wheat. Lambert Academic Publishing, Sarbrücken 2014.
30. H. KLIKOCA: Sulphur status in environment. *Journal of Elementology* 2005b, Vol. 10, No. 3, pp. 625–643.
31. H. KLIKOCA, B. NAROLSKI, G. MICHAŁKIEWICZ: The effects of tillage and soil mineral fertilization on the yield and yield components of spring barley. *Plant Soil Environment* 2014, Vol. 60, No. 6, pp. 255–261.
32. H. KLIKOCA: Znaczenie siarki w biosferze i nawożeniu roślin. *Przemysł Chemiczny* 2010, vol. 89, nr 7, ss. 903–908.

Klikocka, H., Wylupek, T., Narolski, B. Sulphur Content Analysis of Zamość Region Biosphere. *Ochrona Srodowiska* 2015, Vol. 37, No. 1, pp. 33–42.

Abstract: The study assessed sulphur content in the biosphere of forested and agricultural areas of Zamość region in the period 2000–2011, against the entire territory of Poland. Some areas of Silesian, Lower Silesian, Lesser Poland and Masovian Voivodships are the most polluted with sulphur dioxide regions in Poland. Several zones there were classed as exceeding acceptable or target levels. The analysis of Zamość Region demonstrated that the sulphur content did not exceed the acceptable limits outlined in legal guidelines. Sulphur content in the air was confirmed

at the level of $2.1 \div 6.9 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$, while sulfate content in the rivers – at the level of $10.0 \div 76.7 \text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$, in springs – $18.6 \div 24.2 \text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$, in groundwater – $9.3 \div 166 \text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$, in forest soils – $8.5 \div 77.7 \text{mgSO}_4^{2-}/\text{kg}$, in agricultural soils – $8.1 \div 18.8 \text{mgSO}_4^{2-}/\text{kg}$, in mosses – $610 \div 1090 \text{mgSO}_4^{2-}/\text{kg}$ and in cultivar plants – $1210 \div 1370 \text{mgSO}_4^{2-}/\text{kg}$. Assessment results of the levels of atmosphere, lithosphere, hydrosphere and phytocenosis pollution with sulphur in Zamość Region are very favorable in comparison to other regions of Poland. Therefore, it may serve as a control region in biosphere pollution studies.

Keywords: Sulphur dioxide, sulfates, air, water, soil, agricultural crops, mosses.