

Adam Kaczor i Justyna Zuzańska

Katedra Biochemii i Chemii Środowiskowej
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
ul. Szczepkowska 102, 20-400 Zamość
tel. 84 677 27 03, fax 84 639 60 39
email: adam.kaczor@ar.lublin.pl, justynka_zuza@wp.pl

ZNACZENIE SIARKI W ROLNICTWIE

IMPORTANCE OF SULPHUR IN AGRICULTURE

Abstrakt: Z danych literaturowych jednoznacznie wynika, iż gleby wielu rejonów świata, w tym także Polski, obecnie mają niedostateczną dla prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin zawartość siarki. Związane jest to przede wszystkim z wyraźnym ograniczeniem emisji przemysłowych oraz zmniejszeniem depozycji tego pierwiastka w glebach przy jednoczesnym stosowaniu nawozów mineralnych o małej jego zawartości. Z uwagi na wiele ważnych funkcji, jakie spełnia ten składnik pokarmowy oraz jego wpływ na ilość i jakość plonu siarka nie może być pominięta w nawożeniu roślin wyższych. Dotyczy to nie tylko roślin krzyżowych, ale także zbóż, które pomimo niewielkich potrzeb pokarmowych w stosunku do tego pierwiastka reagują zwiększeniem plonów po wprowadzeniu go do gleby. Udział siarki w dawce nawozowej jest ważny również dlatego, iż zapewnia ona właściwy metabolizm azotu. Wyraża się to nie tylko korzystnym wpływem na plon i jakość roślin, ale także ograniczeniem strat azotu w środowisku. W związku z prognozami o stale pogłębiającym się deficycie siarki w produkcji roślinnej oraz koniecznością utrzymania dużego plonowania roślin istnieje realna potrzeba nawożenia upraw tym pierwiastkiem. Dlatego ważne jest poszukiwanie nowych źródeł nawozowych siarki dla roślin uprawnych.

Słowa kluczowe: nawożenie siarką, ilość i jakość plonów, rzepak, pszenica

Abstract: The literature data clearly indicates that soils of many regions of the world, including Poland, are currently characterized by low content of sulphur, which is insufficient to ensure regular growth and development of plants. This can be attributed mainly to the significant reduction of industrial emission and to the decreasing deposition of this element coupled with the simultaneous increase in the application of mineral fertilizers with low sulphur content. Sulphur has to be included in higher plants fertilization, since it has a range of essential functions and affects the quality and quantity of yield. This applies not only to cruciferous plants but also to cereal crops, which, in spite of their low nutritional requirements with reference to this element, respond with a yield increase after its application to soil. Sulphur inclusion in fertilizer dose is essential also because this element ensures proper metabolism of nitrogen. This is reflected not only in the beneficial influence on yield and on the quality of plants but also in the limitation of nitrogen losses in the environment. In connection with the forecasts predicting a continuous increase in sulphur deficiency in plant growing and due to the necessity to maintain high yielding of plants, there is a real need to use this fertilizer in plants cultivation. Therefore it is so important to search for new fertilizer sources of sulphur.

Keywords: sulphur fertilization, yield quality and quantity, oilseed rape, wheat

Wstęp

Do niedawna siarka znajdowała się poza obszarem badań rolniczych i nie była uwzględniana przy ustalaniu potrzeb nawozowych roślin uprawnych. Przyczyną tego był znaczny stopień zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego związkami tego pierwiastka. Ilość siarki, jaka dostawała się do gleby z powietrza, niejednokrotnie przewyższała potrzeby pokarmowe roślin, a tym samym wywierała niekorzystny wpływ na ich rozwój. W związku z tym na początku lat 80. XX wieku podjęto liczne działania proekologiczne zmierzające do zredukowania emisji związków siarki do atmosfery. Wyraźne pogorszenie zaopatrzenia gleby, a przez to także roślin w siarkę nastąpiło na skutek zmniejszenia jej

dopływu z powietrza przy jednoczesnym ograniczeniu zużycia nawozów zawierających ten pierwiastek. W rezultacie pod koniec lat 90. ubiegłego stulecia pojawiły się sygnały o niedoborach tego składnika pokarmowego w glebach wielu krajów. Obecnie niedostatek siarki w produkcji roślinnej stał się jednym z ważniejszych problemów współczesnego rolnictwa, w tym zwłaszcza północnoeuropejskiego. Wyniki badań prowadzonych w ostatnich latach przemawiają za koniecznością uwzględnienia siarki w nawożeniu nie tylko roślin krzyżowych, mających duże wymagania w stosunku do tego pierwiastka, ale także zbóż.

Źródła i straty siarki

Atmosfera była do niedawna najważniejszym źródłem zaopatrzenia roślin w siarkę [1]. Znaczne ilości tego pierwiastka trafiały do troposfery ze źródeł naturalnych i antropogennych, najczęściej w postaci di- i tritlenku siarki, aerozoli kwasu siarkowego i siarczanów, siarkowodoru, a także szeregu lotnych związków [2].

Spośród licznych związków siarki występujących w powietrzu atmosferycznym dominujący jest tlenek siarki(IV), będący jednym z głównych polutantów emitowanych przez sektor energetyczny [3]. Rozwój przemysłu na świecie w dużej mierze przyczynił się do wzrostu antropogenicznej emisji związków tego pierwiastka do atmosfery. Ocenia się, że ilość SO_2 odprowadzana do powietrza atmosferycznego zaczęła systematycznie rosnąć od 1850 roku, a najwyższe tempo tych zmian przypadało na lata 1940-1970 [4, 5].

W Europie aż do 1950 roku ilość związków siarki emitowanych do atmosfery rosła w bardzo wolnym tempie. Dopiero w latach 1951-1980 nastąpił bardzo duży, bo aż dziesięciokrotny wzrost emisji tlenku siarki(IV) wydzielonego do powietrza atmosferycznego [6]. Tym samym znacznie zwiększył się opad pierwiastka na gleby i rośliny. Najwyższy poziom emisji ditlenku siarki i największy opad siarki, zdecydowanie przewyższający potrzeby pokarmowe roślin, stwierdzono w większości krajów europejskich w latach 70. XX wieku [7].

Rosnąca emisja tlenków siarki, będących głównym współtwórcą kwaśnej depozycji, spowodowała szereg niekorzystnych zmian w środowisku naturalnym. Przyczyniła się między innymi do wzrostu zakwaszenia gleb i wód powierzchniowych, a jej szkodliwy wpływ dotknął także świat flory i fauny [8]. W związku z tym w wielu krajach Europy i Ameryki Północnej podjęto działania zmierzające do zmniejszenia ilości siarki odprowadzanej do atmosfery [4]. I tak w Wielkiej Brytanii całkowita emisja ditlenku siarki obniżyła się z 3,2 mln ton S w 1970 roku do 1,4 mln ton S w 1995 roku [9]. Ocenia się, że od początku lat 70. ubiegłego stulecia poziom emisji SO_2 obniżył się w tym kraju o około 40%. W Europie na skutek systematycznych kontroli emisji przemysłowych atmosferyczna depozycja siarki obniżyła się z poziomu przekraczającego 100 do 5÷20 $\text{kg S} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ w 1995 roku [10]. W Stanach Zjednoczonych natomiast w ciągu ostatniego dziesięciolecia koncentracja atmosferyczna SO_2 i siarczanów uległa redukcji odpowiednio o 38 i 22% [9].

Wysoki poziom emisji ditlenku siarki w latach 90. XX wieku utrzymał się jedynie w Chinach i Indiach. Podczas gdy w wielu państwach świata dążono do ograniczenia emisji SO_2 , w tych rozwijających się krajach Azji nastąpił gwałtowny wzrost zużycia energii. W konsekwencji wzrosła ilość związków siarki odprowadzanych do atmosfery. W Chinach emisja tlenku siarki(IV) wzrosła z poziomu 20,8 mln ton w 1990 roku do 23,8 mln ton w 1995 roku. W tym samym czasie w Indiach odnotowano wzrost ilości odprowadzanej siarki z poziomu 3,7 mln ton do niespełna 5 mln ton [11].

W Polsce emisja związków siarki zaczęła dynamicznie wzrastać z końcem lat 60. ubiegłego stulecia [12]. Ocenia

się, iż najwięcej SO_2 w naszym kraju odprowadzono do atmosfery pomiędzy rokiem 1975 a 1985. Rekordową ilość tlenku siarki(IV), przekraczającą 4 mln ton, wydzielono w 1980 roku [6]. Od tego czasu nastąpiła wyraźna redukcja emisji związków siarki odprowadzanych do atmosfery.

Jak wynika z danych GUS, całkowita emisja SO_2 stale się zmniejsza (tab. 1). Z najnowszych materiałów wynika, iż ilość wyemitowanego do atmosfery ditlenku siarki uległa 70% redukcji w odniesieniu do rekordowego roku 1980.

Tabela 1. Całkowita emisja ditlenku siarki [tys. ton] w Polsce w latach 1975-2006 [13]

Table 1. Total emissions of sulphur dioxide in Poland in years of 1975-2006 [13]

Lata	SO_2	
	[tys. ton (Gg)]	[$\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$]
1975	3121	99,8
1980	4132	132,1
1985	3978	127,2
1990	3210	102,6
1991	2995	95,8
1992	2820	90,2
1993	2725	87,1
1994	2645	84,6
1995	2337	74,9
1996	2368	75,7
1997	2181	69,9
1998	1897	60,8
1999	1719	55,1
2000	1511	48,4
2001	1564	50,1
2002	1456	46,7
2003	1375	44,1
2004	1241	39,8
2005	1222	39,2
2006	1195	38,3

Na zmniejszenie depozytu ditlenku siarki w Polsce wpłynęły głównie: recesja gospodarcza, zmniejszenie zużycia energii oraz proces odsiarczania spalin. Ponadto ograniczono działalność hutnictwa, przemysłu ciężkiego oraz chemicznego (tab. 2). Nie bez znaczenia pozostała także nowa polityka ekologiczna naszego kraju [14-16]. Należy jednak zwrócić uwagę, iż w porównaniu z europejskimi państwami OECD Polska ma nadal wysoki poziom emisji tlenku siarki(IV) [6]. Ilości opadających w naszym kraju związków tego pierwiastka są prawie dwukrotnie większe niż w innych krajach Europy, takich jak: Anglia, Francja, Niemcy czy też kraje skandynawskie [17].

Naturalnym źródłem siarki dla roślin są opady atmosferyczne zarówno w postaci deszczu, śniegu czy gradu (opad mokry), jak również gazów i pyłów (opad suchy), zawierających szkodliwe związki tego pierwiastka. Zawartość siarki w obu rodzajach opadów warunkowana jest kwasowością deszczu oraz wysokością źródła emisji zanieczyszczenia [18]. Przyjmuje się, że opady dostarczają około 10÷12 $\text{kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$ [9].

Tabela 2. Całkowita emisja SO₂ w Polsce [tys. ton] według źródeł zanieczyszczeń [13]

Table 2. Total emissions of sulphur dioxide in Poland according to source of pollution [13]

Źródło	1995	2000	2003	2004	2005	2006
Ogółem	2376	1511	1375	1241	1222	1195
Energetyka zawodowa	1223	805	722	704	642	717
Energetyka przemysłowa	384	265	303	222	209	183
Technologie przemysłowe	200	91	46	52	56	56
Inne źródła stacjonarne*	527	309	256	260	314	237
Źródła mobilne	42	41	48	4**	2**	2

* Kotłownie lokalne, paleniska domowe, rolnictwo i inne.

** Dane nieporównywalne z danymi za lata poprzednie z powodu aktualizacji wskaźników emisji.

Biorąc pod uwagę wzrastające zapotrzebowanie roślin uprawnych w stosunku do siarki, ważnym źródłem tego pierwiastka są nawozy mineralne i naturalne, w skład których wchodzi siarka. Nawozy mineralne zawierające omawiany składnik można podzielić na dwie grupy w zależności od chemicznej formy pierwiastka. Pierwszą z nich są nawozy siarczanowe, będące bezpośrednim źródłem tego składnika pokarmowego dla roślin [10]. Wśród nich wymienić można m.in. siarczan amonu, superfosfat pojedynczy, siarczan potasu czy też gips. Reprezentantem drugiej grupy jest natomiast siarka elementarna.

Siarczan amonu jest jednym z ważniejszych nawozów azotowych (21% N). Jednak ze względu na stosunkowo dużą zawartość siarki (24%) jest on także użytecznym źródłem przyswajalnej dla roślin formy tego pierwiastka [19]. Innym związkiem siarki, który ma znaczenie nawozowe, jest siarczan wapnia występujący w dużych ilościach w superfosfacie pojedynczym [20]. Superfosfat pojedynczy jest nawozem fosforowym (8% P), który odznacza się stosunkowo dużą koncentracją siarki (12÷14% S) [19]. Mówiąc o nawozach mineralnych, będących źródłem siarki, wymienia się także siarczan potasu, który obok głównego składnika nawozowego zawiera 18% S. Nawóz ten zalecany jest do stosowania na glebach ubogich w siarkę, a także pod rośliny mające duże wymagania pokarmowe w stosunku do tego pierwiastka [21]. Obecnie ich udział w ogólnej puli nawozów mineralnych jest niewielki.

W tabeli 3 zestawione zostały ważniejsze nawozy mineralne, będące źródłem siarki dla roślin uprawnych. Wszystkie wymienione, poza siarką elementarną, zawierają omawiany pierwiastek w postaci siarczanowej, a więc bezpośrednio przyswajalnej dla roślin. Siarka elementarna musi natomiast przejść na drodze utleniania do formy siarczanowej. Zatem udostępnienie przyswajalnej dla roślin formy składnika jest w tym przypadku wolniejsze.

Poza nawozami mineralnymi pewnych ilości siarki dostarczają także nawozy naturalne. Na przykład obornik zawiera od 0,9 do 1,2 kg S · Mg⁻¹, a gnojowica trzody chlewnej czy też bydła od 0,4 do 0,5 kg S · Mg⁻¹. Zawarta w nich siarka występuje w postaci różnych związków. Ocenia się, że przeciętnie 20% siarki całkowitej występuje w postaci siarczków, 40% stanowią organiczne połączenia siarki i węgla, a pozostałe 40% to organiczne i nieorganiczne siarczany. Z uwagi na przeważającą obecność organicznych połączeń pierwiastka, wykorzystanie siarki z nawozów natu-

ralnych jest stosunkowo małe. Bezpośrednim źródłem przyswajalnej dla roślin formy tego składnika pokarmowego są wyłącznie siarczany nieorganiczne [1, 22].

Tabela 3. Ważniejsze nawozy zawierające siarkę [17]

Table 3. Fertilizers containing sulphur [17]

Nawóz	Zawartość S [%]
Siarczan amonu	24
Siarczan magnezu	13
RSM-S	2,5
Superfosfat pojedynczy	12
Superfosfat magnezowy	10
Siarczan potasu	18
Kamex	4
Kalimagnezja	20
Kainit	2
Kizeryt	22
Gips	18
Siarka elementarna	100

Pomimo dopływu siarki z atmosfery oraz dostarczania pewnych jej ilości wraz z nawozami, zauważalne jest także ubożenie gleb w ten pierwiastek. Straty omawianego składnika powodowane są przede wszystkim jego wymywaniem przez opady atmosferyczne w głąb profilu glebowego oraz odprowadzaniem wraz z płonami roślin uprawnych.

Wymywanie jest jednym z najpoważniejszych czynników prowadzących do zubożenia gleb w siarkę dostępną dla roślin [19]. Proces ten zachodzi podczas pionowego ruchu zstępującego, kiedy to składniki pokarmowe przemieszczają się w głąb profilu glebowego [1]. Związki siarki stosunkowo łatwo ulegają wymyciu, w konsekwencji czego gromadzone są w głębszych, niedostępnych dla roślin, warstwach gleby [23, 24].

Określenie ilości strat spowodowanych wymywaniem jest trudne ze względu na zmienność czynników, które mają wpływ na ten proces. Intensywność wymywania zależy bowiem od warunków klimatycznych i glebowych. Decydującą rolę odgrywają tutaj: typ gleby, zawartość tlenków żelaza i tlenków glinu, koncentracja siarczanów, pH gleby oraz ilość opadów atmosferycznych [19, 22, 25]. Ogólnie przyjmuje się, że proces wymywania siarki zachodzi najintensywniej na glebach piaszczystych, co związane jest przede wszystkim z ich niską pojemnością sorpcyjną [19]. Ponadto straty pierwiastka wywołane jego wymywaniem z gleby są większe na terenach odłogowanych niż obsianych. Na intensywność tego procesu wpływa także nawożenie gleb. Ocenia się, że poziom strat spowodowanych wymywaniem jest najmniejszy podczas okresu wegetacyjnego, natomiast największy w okresie zimowym z uwagi na większe natężenie opadów oraz ograniczone pobieranie składników pokarmowych [1].

Pewne ilości siarki traczone są także na skutek erozji gleb. Ich ilość warunkowana jest rodzajem materiału glebowego oraz zawartością w nim pierwiastka. Przyjmuje się, że najmniejsze ubytki siarki powstałe na skutek erozji występują na glebach rolniczych regionów usytuowanych w klimacie umiarkowanym. Szacuje się, że roczne straty tego składnika pokarmowego wywołane w ten sposób wynoszą blisko 0,1 kg · ha⁻¹ S [1].

Ważnym z punktu widzenia bilansu tego pierwiastka rodzajem strat siarki jest jej wynos wraz z plonem roślin uprawnych. Ilości składnika odprowadzane z gleby w ten sposób są zróżnicowane i zależą w dużej mierze od gatunku rośliny (tab. 4). Na przykład wynos siarki dla rzepaku waha się w granicach od 20 do 30 kg S · ha⁻¹, natomiast dla zbóż od 10 do 15 kg S · ha⁻¹ [19]. Rozmiar tego rodzaju strat warunkowany jest także ilością plonu oraz jednostkowym pobraniem siarki przez roślinę.

Tabela 4. Ilości siarki odprowadzane z plonami różnych roślin [1]

Table 4. Sulphur removal by different agricultural crops [1]

Roślina	Plon [100 kg · ha ⁻¹]	Wynos S [kg S · ha ⁻¹]
Jęczmień ozimy	35÷90	7÷13
Pszenica ozima	76÷120	12÷21
Zyto ozime	38÷75	6÷9
Burak cukrowy	386÷617	3÷5
Ziemniak	323÷537	10÷21
Rzepak	29÷47	9÷17

Pewne różnice w ilości pierwiastka, jaka została odprowadzona wraz z plonem danej rośliny, wynikają także z zawartości w glebach części spławialnych (tab. 5).

Tabela 5. Ilości siarki odprowadzane z plonem pszenicy ozimej i rzepaku na glebach o zróżnicowanej zawartości części spławialnych [22]

Table 5. Removal of sulphur by yield of winter wheat and oilseed rape with soils of different texture [22]

	Pszenica ozima			Rzepak		
	plon		wynos [kg S · ha ⁻¹]	plon		wynos [kg S · ha ⁻¹]
Gleby zawierające <5% części spławialnych	40	ziarno	5	20	nasiona	5
	30	słoma	4	60	słoma	14
		łącznie	9		łącznie	19
Gleby zawierające od 5 do 10% części spławialnych	65	ziarno	8	30	nasiona	7
	35	słoma	4	90	słoma	21
		łącznie	12		łącznie	28
Gleby zawierające >10% części spławialnych	90	ziarno	11	40	nasiona	9
	40	słoma	5	120	słoma	28
		łącznie	16		łącznie	37

Tabela 6. Źródła przychodów oraz rozchody siarki w glebach rolniczych [26]

Table 6. Sulphur pools and fluxes in agricultural land [26]

Przychód	Ilość [kg S · ha ⁻¹ · rok ⁻¹]	Rozchód	Ilość [kg S · ha ⁻¹ · rok ⁻¹]
Atmosfera	12÷21	Pobranie przez rośliny Wymycie Straty gazowe	13÷42
Nawożenie	0÷26		
Woda gruntowa	0÷295		
Mineralizacja Gazy	10÷30 1,5		0,2÷3

Porównanie źródeł przychodów i rozchodów siarki pozwala na ustalenie bilansu tego składnika pokarmowego (tab. 6). Saldo bilansu dostarcza cennych informacji o poprawności gospodarki omawianym składnikiem nawozowym. Ujemna wartość bilansu świadczy o przewadze rozchodów nad przychodami i w wymiarze praktycznym budzi obawę zmniejszenia glebowych zasobów składnika lub też niepełnego wykorzystania potencjału produktywności

gleb i produktywności roślin. Dodatnia wartość bilansu świadczy natomiast o przewadze przychodów nad rozchodami, co z kolei rodzi obawę wystąpienia ujemnych skutków środowiskowych w postaci zanieczyszczenia ekosystemów niewykorzystaną ilością pierwiastka.

Bilans siarki w glebie

Do połowy lat 80. ubiegłego stulecia siarka nie stanowiła problemu w produkcji roślinnej, a zainteresowanie nią jako składnikiem pokarmowym było mniejsze w porównaniu z innymi makroelementami. Wynikało to głównie z utrzymującego się przez długi okres czasu dodatniego bilansu tego pierwiastka w większości gleb Europy [1, 27]. Na sytuację tę złożyło się kilka czynników, w tym przede wszystkim wysoki poziom emisji związków siarki do atmosfery [4]. Stosunkowo duże ilości pierwiastka wnoszono także na grunty orne wraz z obornikiem oraz nawozami mineralnymi [28].

Sytuacja uległa zmianie w drugiej połowie XX wieku, kiedy to w wielu rejonach świata podjęto kroki zmierzające do redukcji poziomu emisji SO₂ do atmosfery [9, 29]. Stopniowo zaczęło wzrastać zużycie paliw odsiarczonych oraz nastąpiły wzmożone kontrole emisji [30]. W rezultacie znaczącej redukcji uległa mokra i sucha depozycja pierwiastka, która dotychczas pokrywała potrzeby pokarmowe roślin w stosunku do siarki [31]. Do zachwiania bilansu tego składnika pokarmowego w glebie przyczyniło się także zastąpienie nawozów mineralnych o dużej koncentracji siarki, takimi które charakteryzują się niską zawartością tego pierwiastka [25, 32-34]. Zużycie siarczanu amonu oraz superfosfatu pojedynczego uległo redukcji na rzecz saletry amonowej oraz superfosfatu potrójnego [35]. Udział siarczanu amonu w całkowitym zużyciu azotu w Europie Zachodniej zmniejszył się z 7% w 1973 roku do 3% w 1991 roku. Całkowita światowa konsumpcja azotu w latach 1974-1990 uległa podwojeniu, natomiast konsumpcja siarki przypadająca na ten sam okres czasu pozostała na niezmiennym poziomie i wynosiła blisko 10 mln ton [27].

Na skutek redukcji emisji tlenków siarki do atmosfery, stosowania nawozów mineralnych o małej zawartości S, zmniejszenia zużycia nawozów naturalnych oraz intensyfikacji rolnictwa wyraźnie pogorszyło się zaopatrzenie gleb, a tym samym również roślin w siarkę. W konsekwencji nasiliło się występowanie niedoboru tego pierwiastka w produkcji roślinnej. Ocenia się, że w perspektywie czasu deficyt siarki w glebie będzie się pogłębiał, co nie pozostanie bez znaczenia dla utrzymania wysokiego poziomu plonowania roślin i efektywnego wykorzystania innych składników pokarmowych, w tym głównie azotu [17, 36].

Pierwsze sygnały o niedostatku S w środowisku wzrostu roślin pojawiły się w latach 1960-1970 i dotyczyły gleb Norwegii i Irlandii. Na początku lat 80. ubiegłego wieku deficyt tego makroskładnika stanowił problem także w Szkocji, Anglii oraz we Francji [37]. W ostatnich dziesięcioleciach niedobór siarki stał się czynnikiem ograniczającym produkcję roślinną w wielu krajach Europy Północnej i Zachodniej oraz Ameryki [4, 25, 38]. Niedostateczne ilości tego składnika pokarmowego w środowisku wzrostu roślin

stwierdzono między innymi na terenach Kanady Zachodniej, Australii, Nowej Zelandii oraz w niektórych rejonach Stanów Zjednoczonych [39]. Niedobory siarki odnotowano także w wielu krajach Azji, między innymi w Bangladeszu, Indiach, Indonezji, Pakistanie, Chinach i Tajlandii [40]. Stosunkowo od niedawna kwestia ta dotyczy także Polski [41] i Afryki [28].

Jak wynika z danych literaturowych, problem niedoboru siarki w produkcji roślinnej został odnotowany w 73 krajach świata, w tym w 18 państwach Europy (tab. 7) [6].

Z danych Światowego Instytutu Siarkowego w Waszyngtonie wynika, że w 2000 roku globalny deficyt siarki osiągnął 7,5 mln ton S · rok⁻¹ [19]. Szacuje się, że do 2010 roku wyniesie on 11 mln ton S · rok⁻¹ [27]. Prognozy te wynikają głównie ze znaczącej redukcji emisji związków siarki do atmosfery, a tym samym ze zmniejszenia depozycji S na obszarach użytkowanych rolniczo.

Tabela 7. Obszary, na których stwierdzono niedobory siarki [6]

Table 7. Areas having reported sulphur deficiencies [6]

Kontynent	Państwo
Afryka	Burkina Faso, Kamerun, Republika Środkowoafrykańska, Czad, Egipt, Ghana, Gwinea, Wybrzeże Kości Słoniowej, Kenia, Mali, Malawi, Mozambik, Nigeria, Senegal, Tanzania, Togo, Uganda, Zair, Zambia, Zimbabwe
Ameryka Północna i Południowa	USA, Kanada, Ameryka Łacińska, Argentyna, Brazylia, Chile, Kolumbia, Kostaryka, Dominikana, Salwador, Honduras, Meksyk, Nikaragua, Panama, Puerto Rico, Wenezuela, Wyspy Podwietrzne
Azja	Bangladesz, Birma, Chiny, Indie, Indonezja, Liban, Malezja, Pakistan, Filipiny, Sri Lanka, Tajwan, Tajlandia
Europa	Belgia, Bułgaria, Dania, Finlandia, Francja, Niemcy, Islandia, Irlandia, Włochy, Niderlandy, Norwegia, Polska, Hiszpania, Szwecja, Wielka Brytania, b. ZSRR, b. Jugosławia
Oceania	Australia, Fidzi, Nowa Gwinea, Nowa Zelandia, Wyspy Salomona

Gleby, w których siarka stanowi pierwiastek deficytowy, są glebami potencjalnie wadliwymi [42]. Charakteryzują się one małą zawartością materii organicznej i są podatne na wymywanie składników pokarmowych [43]. W Polsce niedostatek siarki występuje głównie w północnej i północno-wschodniej części kraju [44] i dotyczy lekkich gleb mineralnych o kwaśnym odczynie, położonych w dużej odległości od ośrodków przemysłowych [45].

Znaczenie siarki dla roślin

Siarka jest pierwiastkiem szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie. W postaci różnych związków jest obecna w minerałach, glebach, wodzie i atmosferze. Przyjmuje się, że przeciętne jej stężenie w skorupie ziemskiej waha się od 0,05 do 0,06% [46].

Siarka zaliczana jest do grupy podstawowych składników pokarmowych, warunkujących prawidłowy rozwój wszystkich organizmów żywych [4, 47]. Wymagania roślin wyższych w stosunku do tego pierwiastka znane są już od przeszło dwóch tysięcy lat [27] i warunkowane są gatunkiem rośliny oraz ilością uzyskiwanego plonu. Ilościowe zapotrze-

bowanie na ten makroskładnik u poszczególnych gatunków roślin jest na ogół zbliżone, a niekiedy nawet przekracza zapotrzebowanie na fosfor [48, 49]. Ogólnie przyjmuje się, że rośliny jednoliścienne mają znacznie mniejsze wymagania pokarmowe w stosunku do omawianego pierwiastka w porównaniu z dwuliściennymi [1]. Największych ilości siarki wymagają do prawidłowego wzrostu i rozwoju rośliny krzyżowe i liliowate. Średnie zapotrzebowanie wykazują rośliny motylkowate, natomiast najmniejsze - zboża (tab. 8) [19].

Tabela 8. Zalecenia nawozowe w stosunku do siarki w rolnictwie duńskim [22]

Table 8. Recommendations for sulphur fertilization in Danish agriculture [22]

Roślina	Zalecana dawka S [kg · ha ⁻¹]
rzepak / kapusta	30÷40
zboża	10÷20
groch polny	20÷30
trawy paszowe	20÷30

Niezbędność siarki w środowisku wzrostu roślin związana jest z tym, iż pierwiastek ten utrzymuje w normie parametry fizjologiczne bezpośrednio wpływające na wzrost i rozwój organizmów roślinnych [50]. Specyficzna jest także jej rola w metabolizmie roślin [51]. Związki tego pierwiastka są kluczowymi w wielu procesach komórkowych, wśród których wymienić można reakcje redoks, detoksykację metali ciężkich czy ksenobiotyków [29]. Dodatkowo siarka bierze udział w procesach powstawania węglowodanów i tłuszczów [20], uczestniczy w fotosyntezie, a także w syntezie chlorofilu i ligniny [17]. Ponadto jest ona ważnym składnikiem wielu związków strukturalnych. Do najważniejszych połączeń organicznych pierwiastka należą aminokwasy: cysteina i metionina, decydujące o zawartości i wartości biologicznej białka. Ocenia się, że przeszło 90% całkowitej puli S zgromadzonej w roślinach występuje w postaci tych aminokwasów siarkowych [52].

Cysteina zawiera grupę tiolową -SH, która łatwo oddaje wodór. W wyniku odwodorowania dwóch molekuł cysteiny powstaje jedna molekula cystyny, a procesowi temu towarzyszy powstanie mostka disiarczowego. Wiązanie to ma ogromne znaczenie dla utrzymania struktury przestrzennej białka. Zapewnienie stabilności białka przez mostki dwusiarczowe jest szczególnie ważne w odniesieniu do białek enzymatycznych [53]. Metionina jest natomiast donorem grup metylowych [31]. Jest ona podstawowym aminokwasem szczególnie ważnym dla zwierząt nieprzeżuwających [23]. Dodatkowo oba te aminokwasy siarkowe są prekursorami innych ważnych dla organizmów żywych związków, takich jak: glutation (GSH), tiamina, biotyna, koenzym A, kwas liponowy, tioredoksyny oraz sulfolipidy [27, 48, 54, 55].

Glutation jest tripeptydem uczestniczącym w magazynowaniu i transporcie zredukowanej siarki. Dodatkowo bierze udział w detoksykacji H₂O₂, H₂S, SO₂ oraz pestycydów [56]. Jest on ponadto prekursorem fitochelatyn, które odgrywają pewną rolę w detoksykacji metali ciężkich [57]. Koenzym A, tiamina, biotyna i kwas liponowy są natomiast

nieodłącznym elementem w diecie ludzi i zwierząt monogastycznych [52].

Siarka jest także ważnym komponentem glukozyzolanów i auksyn. Pierwszy rodzaj związków jest charakterystyczny dla roślin z rodziny *Brassicaceae* (*Cruciferae*), natomiast alliny występują w roślinach z rodzaju *Allium* [55]. Oba te związki pełnią funkcję substancji obronnych. Dodatkowo glukozyzolany pełnią rolę magazynu siarki w okresie małego zaopatrzenia gleby w ten składnik pokarmowy [57].

Dobre zaopatrzenie roślin w siarkę przyczynia się przede wszystkim do wzrostu ilości plonów przy jednoczesnej poprawie ich jakości. Uwzględnienie jej w nawożeniu wpływa między innymi na zwiększenie plonu ziarna pszenicy, a także nasion rzepaku i grochu. Ponadto zastosowanie pierwiastka wiąże się ze wzrostem zawartości i jakości białka roślinnego. Pod wpływem tego składnika pokarmowego wzrost wegetatywny roślin zostaje pobudzony, zwiększa się zawartość chlorofilu, a strawność i smakowość pobieranej przez zwierzęta paszy ulega poprawie [49].

Dostarczenie roślinom wyższym odpowiedniej ilości siarki ma także znaczenie ekologiczne. Niedobór tego makroskładnika ogranicza bowiem wykorzystanie azotu zawartego w nawozach [1]. W konsekwencji słabej wydajności azotu dochodzi do strat tego pierwiastka [58].

Nawożenie siarką rzepaku

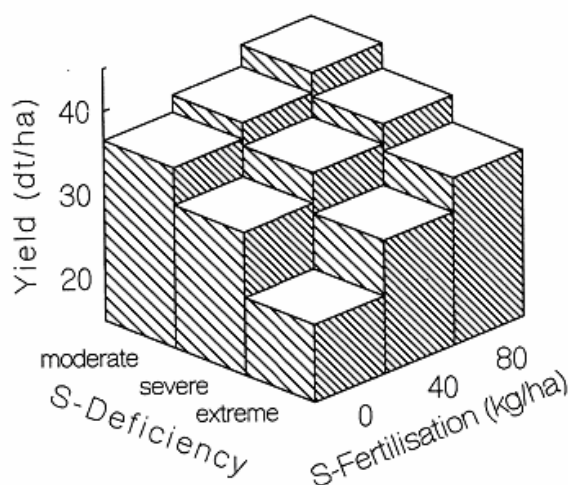
Odkąd niedobór siarki w produkcji roślinnej stał się jednym z głównych problemów żywieniowych w wielu rejonach świata, uprawom rzepaku zaczęto poświęcać więcej uwagi. Wzmoczone zainteresowanie tą rośliną wynikało głównie z jej dużych wymagań pokarmowych w stosunku do siarki [27]. Ogromne znaczenie miał także fakt, iż w ostatnich latach rzepak stał się główną rośliną uprawną w Europie oraz jedną z najważniejszych roślin oleistych na świecie [29].

Duże wymagania pokarmowe rzepaku w stosunku do siarki wynikają przede wszystkim z szeregu ważnych funkcji fizjologicznych, jakie spełnia ten pierwiastek, a także z jego niezbędności dla prawidłowego wzrostu i rozwoju tej rośliny [19, 48].

Wyniki licznych doświadczeń prowadzonych w ciągu ostatnich kilkunastu lat przemawiają za koniecznością uwzględniania siarki w nawożeniu rzepaku. Wskazują one bowiem na korzystny wpływ tego pierwiastka nie tylko na ilość uzyskiwanego plonu (rys. 1), ale także na jego cechy jakościowe. Szczególnie wyraźna jest efektywność nawożenia siarką przy niedostatku tego pierwiastka w glebie. Potwierdzają to między innymi wyniki badań prowadzonych w Szkocji, gdzie zawartość omawianego składnika w glebach, podobnie jak i jego atmosferyczna depozycja są stosunkowo małe. W takich właśnie warunkach przeprowadzono eksperyment, w którym wykazano 4-krotny wzrost plonu nasion rzepaku w efekcie zastosowanego nawożenia siarką [19]. Ważny wpływ tego pierwiastka na przyrost plonu nasion i słomy rzepaku zaobserwowała także Podleśna [59]. W przeprowadzonym przez nią doświadczeniu zwiększyła się także koncentracja siarki zarówno w na-

sionach, jak i w słomie rzepaku nawożonego tym składnikiem w odniesieniu do obiektów, na których nie stosowano nawożenia tym pierwiastkiem.

Brak wyraźnego wpływu siarki na plon omawianej rośliny odnotowali z kolei Fismes i współprac. [58] oraz Farahbakhsh i współprac. [60]. W warunkach przeprowadzonych przez nich badań zaobserwowano natomiast wzrost zawartości tłuszczu w nasionach rzepaku [60] oraz zwiększenie koncentracji glukozyzolanów [58] pod wpływem rosnących dawek zastosowanej siarki. Podobną zależność pomiędzy poziomem zaopatrzenia rzepaku w siarkę a nagromadzeniem glukozyzolanów zaobserwowali także Wielebski i Wójtowicz [61].



Rys. 1. Reakcja rzepaku ozimego na nawożenie siarką w zależności od poziomu niedoboru siarki [22]

Fig. 1. Yield response of winter oilseed rape to sulphur fertilization at different levels of sulphur deficiency [22]

Ważną rolę w żywieniu rzepaku odgrywa także stosunek N : S [62]. Obfite nawożenie azotem w warunkach ograniczonej dostępności siarki pogłębia deficyt S, w wyniku czego proporcje pomiędzy ilością obu pierwiastków ulegają zachwianiu. Dowiedziono, iż prowadzi to nie tylko do spadku plonu nasion rzepaku, ale także ma wpływ na obniżenie koncentracji w nich glukozyzolanów i tłuszczu [19, 58]. Na wystąpienie niekorzystnych zmian w zawartości omawianych składników pokarmowych w efekcie niedostatecznego zaopatrzenia rzepaku ozimego w siarkę uwagę zwróciła między innymi Podleśna [63]. W warunkach prowadzonych przez nią badań wzajemny stosunek azotu do siarki był zbyt duży, a widocznym objawem zaistniałych nieprawidłowości była zmiana zabarwienia płatków korony i liści rzepaku. W wyniku utrzymującego się deficytu pierwiastka autorka zaobserwowała także zmiany w rozwoju organów generatywnych rośliny. Zastosowane w eksperymencie dolistne nawożenie siarką w fazie tworzenia pąków kwiatowych pozwoliło na przywrócenie prawidłowego rozwoju rzepaku. W rezultacie korzystnie zmienił się metabolizm rośliny, a tym samym poprawie uległ stosunek N : S i skład chemiczny rzepaku.

Jackson [62] przeprowadził natomiast eksperyment, którego celem było ustalenie wpływu nawożenia azotem i siarką na plon nasion rzepaku oraz na zawartość w nich oleju. Przedmiotem badań autora było także oddziaływanie zastosowanych czynników doświadczalnych na pobieranie przez testowaną roślinę azotu, fosforu, potasu i siarki. Uzyskane wyniki wskazują, iż zwykła plonu nasion rzepaku oraz wzrost zawartości w nich oleju miały miejsce w dwóch spośród pięciu obiektów doświadczalnych. W tych samych dwóch przypadkach zaobserwowano również wpływ nawożenia siarką na pobranie wyżej wymienionych składników pokarmowych. Ponadto autor eksperymentu wykazał, iż wzajemny stosunek N : S zmniejsza się w konsekwencji rosnącego nawożenia azotem, a wzrasta po zastosowaniu siarki.

Zapewnienie odpowiedniego poziomu odżywienia rzepaku siarką jest także ważne z uwagi na to, iż w warunkach jej niedoboru wzrasta ilość aminokwasów niezawierających tego składnika oraz zwiększa się akumulacja azotanów w liściach omawianej rośliny. Wyraźnemu ograniczeniu ulega natomiast ilość i jakość wytwarzanego białka. Przy niedostatecznym zaopatrzeniu roślin w siarkę jego wartość zmniejsza się na skutek zmniejszonej zawartości aminokwasów egzogennych, głównie metioniny i cysteiny [58]. Ponadto koncentracja tłuszczu w nasionach rzepaku cierpiącego na niedostatek tego pierwiastka jest wyraźnie mniejsza, a dojrzewanie owoców opóźnione [48, 64].

Nawożenie rzepaku siarką ma również ogromne znaczenie ze względu na to, iż w warunkach deficytu tego składnika pokarmowego zmniejsza się naturalna odporność omawianej rośliny względem stresu biotycznego spowodowanego atakiem szkodników i chorób [1]. Ważną rolę odgrywają tutaj glukozytolany. Produkty rozpadu tych związków siarki wykazują dużą toksyczność w stosunku do patogenów grzybowych. Duże znaczenie w reakcjach obronnych roślin spełnia także glutation, którego biochemiczna funkcja związana jest z produkcją ligniny i fitoaleksyn. Doświadczenie Podleśnej i współprac. [65] potwierdza korzystny wpływ siarki na stopień porażenia rzepaku przez choroby grzybowe. Zastosowane w eksperymencie nawożenie co prawda nie ochroniło całkowicie roślin przed chorobami, ale znacznie zmniejszyło ich nasilenie.

Nawożenie siarką pszenicy

Wymagania pokarmowe pszenicy w stosunku do siarki są znacznie mniejsze niż roślin oleistych i kształtują się na poziomie $15\text{--}20 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$ [9, 19]. Pomimo tego, iż zboża należą do grupy roślin potrzebujących względnie najmniejszych ilości siarki, to problem deficytu tego pierwiastka w uprawach pszenicy zaobserwowano w wielu krajach Europy [27, 66]. Dotyczył on także obszarów Kanady Zachodniej, zachodniej części Stanów Zjednoczonych, Azji Południowej, Australii i Nowej Zelandii [37]. Podjęto więc badania, których celem była ocena konieczności uwzględnienia tego składnika pokarmowego w nawożeniu roślin zbożowych [19, 66-69].

Niezbędność siarki dla prawidłowego wzrostu i rozwoju pszenicy dowiedziona została między innymi przez Hitsuda

i jego współprac. [24], którzy w swoich badaniach dotyczących wymagań roślin wyższych w stosunku do tego pierwiastka zaobserwowali wyraźny wpływ jego niedoboru na pszenicę we wczesnej fazie wzrostu. Wykazali oni, iż na skutek braku siarki w podłożu wzrost tej rośliny zbożowej zostaje zahamowany. Ponadto autorzy stwierdzili, iż w warunkach niedoboru siarki wystąpiły symptomy niedożywienia w postaci żółknięcia młodszych liści.

Wyraźny wzrost plonu ziarna pszenicy skorelowany z nawożeniem siarką zaobserwował natomiast Girma wraz ze współprac. [9]. Dodatkowo wykazali oni, iż ważną rolę odgrywała także forma zastosowanej siarki. Uzyskane przez nich wyniki jednoznacznie wskazują na większy przyrost plonów pszenicy po zastosowaniu siarczanu(VI) wapnia - CaSO_4 w porównaniu z siarką elementarną.

Jak wynika z danych literaturowych [68], ważnym wyznacznikiem jakości ziarna pszenicy jest stosunek N : S, zwłaszcza w odniesieniu do odmian wypiekowych. Oba te pierwiastki wchodzą bowiem w skład białek [70]. Właściwe proporcje pomiędzy ilością azotu i siarki kształtują się na poziomie od 12 : 1 do 15 : 1, w zależności od poziomu nawożenia tymi składnikami [66]. Zachwianie równowagi pomiędzy nimi wpływa niekorzystnie na jakość ziarna, gdyż powoduje wzrost zawartości azotanów i amidów [71].

Stopień odżywienia pszenicy siarką w dużej mierze wpływa także na zawartość aminokwasów oraz na jakość i skład kompozycyjny białka [27]. W dojrzałym ziarnie pszenicy siarka obecna w białkach występuje w formie aminokwasów, takich jak metionina czy cysteina [19]. Natomiast w warunkach deficytu pierwiastka koncentracja wyżej wymienionych aminokwasów siarkowych zmniejsza się na korzyść asparaginy i argininy [57].

Zawartość i skład kompozycyjny białka są także ważnym wyznacznikiem jakości produktów pszenicznych. Dobre zaopatrzenie pszenicy w ten makroskładnik nie tylko podnosi jej wartość żywieniową, ale także korzystnie oddziałuje na jakość wypiekową mąki [9]. Ta z kolei warunkowana jest zawartością glutenu zawierającego znaczne ilości glutationu [22].

Siarka wpływa również na fizyczne właściwości ciasta, takie jak sprężystość czy wytrzymałość na rozciąganie. W przypadku niedostatku tego pierwiastka dochodzi do różnych zmian w reologii ciasta, czego wyrazem jest spadek jego rozciągliwości i jednoczesny wzrost odporności na rozciąganie. W konsekwencji masa bochenka chleba jest mniejsza [19].

Jak wynika z danych literaturowych, niedobór siarki w środowisku prowadzi do obniżenia naturalnej odporności roślin na czynniki stresowe [1]. Hussain i Leitch [66] przeprowadzili doświadczenie z pszenicą jarą, w którym wykazali korzystny wpływ dolistnego stosowania siarki na ograniczenie występowania mączniaka właściwego.

Niedobór siarki

Rośliny pobierają siarkę w dwojaki sposób: przez korzenie z roztworu glebowego bądź z atmosfery. Siarka zawarta w glebie pochodzi z wietrzenia minerałów

zawierających ten pierwiastek [4], a dostępną dla roślin formą są dwuwartościowe aniony SO_4^{2-} . Z powietrza atmosferycznego może być natomiast przyswajana w postaci ditlenku siarki lub siarkowodoru [19, 29].

Najważniejszą z punktu widzenia rolnictwa mineralną formą tego pierwiastka są siarczany. Jednak ze względu na to, iż stanowią one zaledwie 5% całkowitej puli składnika zgromadzonego w glebie, uprawom roślin coraz częściej towarzyszą niedobory siarki [30].

Zbyt mała koncentracja omawianego makroskładnika w roślinie powoduje charakterystyczne i widoczne symptomy niedożywienia rośliny oraz też ukryty niedobór bez widocznych objawów, ale z negatywnym wpływem na plon [19]. Ostry deficyt ma znaczący wpływ nie tylko na ilość plonu, ale także na parametry kształtujące jego jakość. Ponadto skutkiem jego pojawienia się jest zmniejszenie naturalnej odporności roślin na biotyczne i abiotyczne czynniki wywołujące stres [1].

Niedostateczne zaopatrzenie roślin w siarkę związane jest z pojawieniem się symptomów charakterystycznych dla zmniejszonej aktywności fotosyntetycznej. Typowym objawem towarzyszącym deficytowi tego składnika pokarmowego jest redukcja zawartości chlorofilu w liściach roślin [57]. Ponadto w chloroplastach następują zmiany morfologiczne i funkcjonalne spowodowane brakiem biologicznego przenośnika elektronów [50]. W warunkach braku siarki obniża się także wskaźnik asymilacji CO_2 [27] i przewodność korzeni.

Pierwsze wizualne symptomy niedoboru siarki pojawiają się w postaci chloroz na najmłodszych liściach roślin. Na skutek braku tego składnika pokarmowego przybierają one jasnozieloną barwę, są drobne, skrócone i łyżeczkowato wygięte ku górze [48]. Odnaczają się także znacznie większą soczystością [39]. Łodygi roślin cierpiących na niedostatek siarki są cienkie, a ich tkanka wzmacniająca jest bogato rozwinięta i zdrewniała [20].

Objawy niedoboru siarki są najlepiej widoczne na roślinach wskaźnikowych. Przykładem jest rzepak, u którego wizualne symptomy niedostatku tego pierwiastka zmieniają się w zależności od stadium rozwojowego rośliny. I tak w fazie młodocianej pojawia się chloroza młodych liści. Ich krawędzie mają jasnozielone zabarwienie, natomiast tkanki nerwów pozostają zielone. W fazie wydłużeniowej niedostatek siarki ujawnia się w postaci marmurkowatości najmłodszych liści, które dodatkowo przyjmują łyżeczkowaty pokrój. W przypadku niedoboru pierwiastka w okresie kwitnienia rośliny dochodzi do zmniejszenia rozmiarów i kształtu kwiatów. Niekiedy, we wczesnych fazach rozwoju rzepaku brak siarki w środowisku jego wzrostu może powodować zanikanie żółtego barwnika, na skutek czego wytwarzane kwiaty są bladeżółte lub nawet białe. Należy zaznaczyć, iż ta zmiana koloru płatków korony negatywnie wpływa na ich atrakcyjność dla owadów zapylających. W konsekwencji niedostatku siarki w stadium dojrzewania wyraźnej redukcji ulega natomiast liczba i rozmiar łuszczyń oraz ilość nasion w łuszczyźnie. Wydatnie zmniejsza się także płodność kwiatów rzepaku [39, 53].

W warunkach niedostatecznego zaopatrzenia roślin w siarkę dochodzi do zahamowania syntezy białek oraz zmniejszenia zawartości aminokwasów siarkowych. W konsekwencji uzyskujemy mniejszy plon gorszej jakości [34]. Zmianie ulega bowiem nie tylko zawartość, ale również skład kompozycyjny białka [57]. Wyraża się to obniżeniem jego wartości w związku z wyraźnym zmniejszeniem ilości aminokwasów egzogennych [2]. Dowiedziono, iż w jęczmieniu i pszenicy, w odpowiedzi na niedostatek siarki, wzrasta koncentracja asparaginy i w mniejszym stopniu glutaminy, natomiast w lucernie i szpinaku - argininy [38]. W przypadku kukurydzy udział głównego białka magazynującego, charakteryzującego się małą zawartością siarki - zeiny, wzrasta o blisko 30%, natomiast bogatej w S gluteliny obniża się o 36 do 70% [57].

Ograniczenie syntezy białka wynika także z zakłóceń w funkcjonowaniu reduktazy azotanowej. W warunkach deficytu siarki aktywność tego enzymu ulega znacznemu zmniejszeniu, co z kolei sprzyja nadmiernemu gromadzeniu się azotu w formie niebiałkowej, zwłaszcza azotanów [27].

Obecność siarki w środowisku wzrostu roślin warunkuje prawidłowy stosunek N : S. W konsekwencji niedostatku omawianego pierwiastka dochodzi do zachwiania wzajemnych relacji pomiędzy tymi składnikami pokarmowymi, a przez to również do zwiększonej akumulacji niebiałkowych związków azotowych.

W warunkach intensywnego nawożenia azotem deficyt siarki znacznie się pogłębia, a zawartość niebiałkowych frakcji N (azot amidowy, aminowy, azotanowy oraz amoniak) może przekraczać nawet 50% ogólnej puli tego składnika, zgromadzonego w tkankach [50].

Literatura

- [1] Haneklaus S., Bloem E. i Schnug E.: *Sulphur in agroecosystems*. Folia Univ. Agricult. Stetin., 2000, **204**(81), 17-32.
- [2] Motowicka-Terelak T. i Terelak H.: Siarka w glebach Polski - stan i zagrożenie. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Bibl. Monit. Środow., Warszawa 1998.
- [3] Kamiński J.: *Technologies and costs of SO₂ emissions reduction for the energy sector*. Appl. Energy, 2003, **75**, 165-172.
- [4] Knights J.S., Zhao F.J., Spiro B. i McGrath S.P.: *Long-term effects of land use and fertilizer treatments on sulfur cycling*. J. Environ. Qual., 2000, **29**(6), 1867-1874.
- [5] Zhao F.J., Spiro B., Poulton P. R. i McGrath S.P.: *Use of sulfur isotope ratios to determine anthropogenic sulfur signals in a grassland ecosystem*. Environ. Sci. Technol., 1998, **32**, 2288-2291.
- [6] Kaczor A. i Kozłowska J.: *Wpływ kwaśnych opadów na agroekosystemy*. Fol. Univ. Stetin., Agricultura, 2000, **204**(81), 55-68.
- [7] Fotyma E.: *Wpływ nawożenia siarką na wykorzystanie azotu z nawozów mineralnych przez rośliny uprawy polowej*. Nawozy Nawoż., 2003, **4**(17), 117-136.
- [8] Endersen Ø., Bakke J., Sørgård E., Berglen T.F. i Holmvang P.: *Improved modeling of ship SO₂ emissions - a fuel-based approach*. Atmos. Environ., 2005, **39**, 3621-3628.
- [9] Girma K., Mosali J., Freeman K.W., Raun W.R., Martin K.L. i Thomason W.E.: *Forage and grain yield response to applied sulfur in winter wheat as influenced by source and rate*. J. Plant Nutrit., 2005, **28**, 1541-1553.
- [10] Riley N.G., Zhao F.J. i McGrath S.P.: *Availability of different forms of sulphur fertilizers to wheat and oilseed rape*. Plant Soil, 2000, **222**, 139-147.
- [11] Cofala J., Amann M., Gyarfas F., Schoepp W., Boudri J.C., Hordijk L., Kroeze C., Junfeng Li, Lin D., Panwar T.S. i Gupta S.: *Cost-effective*

- control of CO₂ emissions in Asia. J. Environ. Manage., 2004, **72**, 149-161.
- [12] Kiepuł J.: *Działanie następcze stymulowanej emisji siarki oraz wapnowania na bilans siarki w glebie*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1999, **467**, 539-545.
- [13] GUS. 1991-2008. Ochrona środowiska i gospodarka wodna, Warszawa.
- [14] Filipek T.: *Dynamika antropogenicznych przyczyn oraz skutków zakwaszenia gleb w Polsce*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1998, **456**, 7-12.
- [15] Filipek T.: *Dynamika antropogenicznych przyczyn zakwaszenia gleb w Polsce ostatnich 30 latach*. Nawozy Nawoż., 2005, **2**(23), 67-77.
- [16] Kalembasa D., Symanowicz B., Kuziemska B., Wiśniewska B., Godlewska A. i Wysokiński A.: *Zawartość siarki w nawozach i minerałach organicznych*. Nawozy Nawoż., 2004, **1**(18), 124-128.
- [17] Wielebski F.: *Aktualne problemy nawożenia rzepaku w Polsce*. Mat. Monograficzne pt. "Zbilansowane nawożenie rzepaku. Aktualne problemy." (red.) W. Grzebisz. Wyd. AR, Poznań 2000, 261-276.
- [18] Siuta J. i Rejman-Czajkowska M.: *Siarka w biosferze*. PWRiL, Warszawa 1980.
- [19] Scherer H.W.: *Sulphur in crop production - invited paper*. Eur. J. Agron., 2001, **14**, 81-111.
- [20] Biskupski A., Winiarski A. i Malinowski P.: *Stan produkcji krajowej nawozów zawierających siarkę oraz tendencje światowe ich wytwarzania i stosowania*. Nawozy Nawoż., 2003, **4**(17), 9-30.
- [21] Stępień W.: *Pod jakie rośliny i dlaczego siarczan potasu*. Wieś Jutra, 2000, **11**(28), 37.
- [22] Pedersen C.A., Knudsen L. i Schnug E.: *Sulphur fertilization*. [In:] Sulphur in agroecosystems. ed. E. Schnug, 1998, 115-133.
- [23] Hitsuda K., Sfredo G.J. i Klepker D.: *Diagnosis of sulfur deficiency in soybean using seeds*. Soil Sci. Soc. Amer. J., 2004, **68**, 1445-1451.
- [24] Hitsuda K., Tamada M. i Klepker D.: *Sulfur requirement of eight crops at early stages of growth*. Agron. J., 2005, **97**, 155-159.
- [25] Eriksen J. i Askegaard M.: *Sulphate leaching in an organic crop rotation on sandy soil in Denmark*. Agric., Ecosyst. and Environ., 2000, **78**, 107-114.
- [26] Klikocka E.: *Sulphur status in environment*. J. Elementol., 2005, **10**(3), 625-643.
- [27] Zhao F.J., Hawkesford M.J. i McGrath S.P.: *Sulphur assimilation and effects on yield and quality of wheat*. J. Cereal Sci., 1999, **30**, 1-17.
- [28] Weil R.R. i Mughogho S.K.: *Sulfur nutrition of maize in four regions of Malawi*. Agronomy Journal, 2000, **92**, 649-656.
- [29] Dubuis P.H., Marazzi C., Städler E. i Mauch F.: *Sulphur deficiency causes a reduction in antimicrobial potential and leads to increased disease susceptibility of oilseed rape*. J. Phytopathol., 2005, **153**, 27-36.
- [30] Kertész M.A. i Mirleau P.: *The role of soil microbes in plant sulphur nutrition*. J. Exp. Bot., 2004, **55**(404), 1939-1945.
- [31] Hawkesford M. J. i Kok L. J.: *Managing sulphur metabolism in plants*. Plant, Cell Environ., 2006, **29**, 382-395.
- [32] Eriksen J.: *Sulphur cycling in Danish agricultural soils: inorganic sulphate dynamics and plant uptake*. Soil Biol. Biochem., 1997, **29**(9/10), 1379-1385.
- [33] Eriksen J., Mortensen J.V., Nielsen J.D. i Nielsen N.E.: *Sulphur mineralization in five Danish soils as measured by plant uptake in a pot experiment*. Agric., Ecosyst. Environ., 1995, **56**, 43-51.
- [34] Eriksen J., Olesen J.E. i Askegaard M.: *Sulphate leaching and sulphur balances of an organic cereal crop rotation on three Danish soils*. Eur. J. Agron., 2002, **17**, 1-9.
- [35] Brown L., Scholefield D., Jewkes E.C., Preedy N., Wadge K. i Butler M.: *The effect of sulphur application on the efficiency of nitrogen use in two contrasting grassland soil*. J. Agricultural Science, Cambridge, 2000, **135**, 131-138.
- [36] Kulczycki G. i Spiak Z.: *Zawartość siarki ogólnej i siarczanowej w glebach Polski południowo-zachodniej*. Nawozy Nawoż., 2004, **1**(18), 75-81.
- [37] Zhao F.J., McGrath S.P., Blake-Kalff M.M.A., Link A. i Tucker M.: *Crop responses to sulphur fertilization*. Nawozy Nawoż., 2003, **3**(16), 26-51.
- [38] Zhao F.J., Wood A.P. i McGrath S.P.: *Effects of sulphur nutrition on growth and nitrogen fixation of pea (pisum sativum L.)*. Plant Soil, 1999, **212**, 209-219.
- [39] Schnug E., Gaj R. i Haneklaus S.: *Visual diagnosis of sulphur nutrition in major agricultural crops*. Nawozy Nawoż., 2003, **4**(17), 78-91.
- [40] Dobermann A., Cassman K.G., Mamaril C.P. i Sheehy J.E.: *Management of phosphorus, potassium, and sulfur in intensive, irrigated lowland rice*. Field Crops Research, 1998, **56**, 113-138.
- [41] Fotyma E., Fotyma M. i Boreczek B.: *The efficiency of nitrogen and sulphur fertilization in Poland. Fertilization for sustainable plant production and soil fertility*. 11th World Fertilizer Congress 1997.
- [42] Kalmbacher R.S., Ezenwa I.V., Arthington J.D. i Martin F.G.: *Sulfur fertilization on bahiagrass with varying levels of nitrogen fertilization on a florida spodosol*. Agron. J., 2005, **97**, 661-667.
- [43] Chen L., Dick W. A. i Nelson S.: *Flue gas desulfurization products as sulfur for alfalfa and soybean*. Agron. J., 2005, **97**, 265-271.
- [44] Kaczor A. i Brodowska M. S.: *Wpływ wapnowania i nawożenia siarką na wzrost, rozwój i plonowanie jarych form pszenicy i rzepaku. Cz. II. Rzepak jary*. Acta Agrophys., 2003, **1**(4), 661-666.
- [45] Kozłowska-Strawska J. i Kaczor A.: *Wpływ nawożenia roślin różnymi związkami siarki na zawartość siarki siarczanowej w glebie*. Ann. UMCS, sec. E, 2004, **59**(2), 515-520.
- [46] Hogan G.D., Rennenberg H. i Fink S.: *Role and effect of sulfur in tree biology*. Sulfur in the environment. Maynard D.G., New York 1998.
- [47] Ahmad M.R., Allen V.G., Fontenot J.P. i Hawkins G.W.: *Effect of sulfur fertilization on chemical composition, ensiling characteristics, and utilization by lambs of sorghum silage*. J. Anim. Sci., 1995, **73**, 1803-1810.
- [48] Marazzi C. i Städler E.: *Influence of plant sulphur nutrition on oviposition and larval performance of the diamondback moth*. Entomol. Exp. Appl., 2004, **111**, 225-232.
- [49] Wang Y.F., Wang S.P., Cui X.Y., Chen Z.Z. Schung E. i Haneklaus S.: *Effects of sulphur supply on the morphology of shoots and roots of alfalfa (Medicago sativa L.)*. Grass Forage Sci., 2003, **58**, 160-167.
- [50] Podleśna A.: *Wpływ nawożenia siarką na plonowanie i jakość roślin pastewnych*. Wieś Jutra, 2005, **4**(81), 48-49.
- [51] Thomas S.G., Hocking T.J. i Bilsborrow P.E.: *Effect of sulphur fertilization on growth and metabolism of sugar beet grown on soils of differing sulphur status*. Field Crops Res., 2003, **83**, 223-235.
- [52] Hell R. i Rennenberg H.: *The plant sulphur cycle*. [In:] Sulphur in agroecosystems. ed. E. Schnug, 1998, 134-173.
- [53] Marska E. i Wróbel J.: *Znaczenie siarki dla roślin uprawnych*. Fol. Univ. Stetin., Agricultura, 2000, **204**(81), 69-76.
- [54] Rausch T. i Wachter A.: *Sulfur metabolism: a versatile platform for launching deference operations*. Trends Plant Sci., 2005, **10**(10), 503-509.
- [55] Saito K.: *Sulfur assimilatory metabolism. The long and smelling road*. Plant Physiol., 2004, **136**, 2443-2450.
- [56] Duke S.H. i Reisenauer H.M.: *Roles and requirements of sulfur in plant nutrition*. Sulfur Agricul., 1986, **27**, 123-167.
- [57] Marschner H.: *Mineral nutrition of higher plants*. Academic Press, Inc. London 1995.
- [58] Fismes J., Vong P.C., Guckert A. i Frossard E.: *Influence of sulfur on apparent N-use efficiency, yield and quality of oilseed rape (Brassica napus L.) grown on a calcareous soil*. Eur. J. Agron., 2000, **12**, 127-141.
- [59] Podleśna A.: *Wstępna ocena potrzeb nawożenia siarką rzepaku ozimego*. Rośl. Oleis., 2003, **2**, 641-649.
- [60] Farahbakhsh H., Pakgohar N. i Karimi A.: *Effects of nitrogen and sulphur fertilizers on yield, yield components and oil content of oilseed rape (Brassica napus L.)*. Asian J. Plant Sci., 2006, **5**(1), 112-115.
- [61] Wielebski F. i Wójtowicz M.: *Wpływ wiosennego nawożenia siarką na plon i zawartość glukozyolanów w nasionach odmian mieszańcowych złożonych rzepaku ozimego*. Rośl. Oleis., 2003, **1**, 109-119.
- [62] Jackson G.D.: *Effects of nitrogen and sulfur on canola yield and nutrient uptake*. Agron. J., 2000, **92**, 644-649.
- [63] Podleśna A.: *Wzrost, rozwój i plonowanie odmian rzepaku ozimego w zależności od nawożenia siarką*. Nawozy Nawoż., 2006, **1**(26), 157-170.
- [64] Schnug E. i Haneklaus S.: *Sulphur deficiency in oilseed rape flowers symptomatology, biochemistry and ecological impacts*. Proc. 9th Int. Rapeseed Congress 1, Cambridge UK 1995, 296-299.
- [65] Podleśna A., Jędrzycka M. i Lewartowska E.: *Występowanie chorób grzybowych na rzepaku ozimym w warunkach zróżnicowanego nawożenia siarką i azotem*. Rośl. Oleis., 2005, **1**, 173-184.

- [66] Hussain Z. i Leitch M.H.: *The effect of applied sulphur on the growth, grain yield and control of powdery mildew in spring wheat*. Ann. Appl. Biol., 2005, 147, 49-56.
- [67] Fitzgerald M.A., Ugalde T.D. i Anderson J.W.: *Sulphur nutrition affects delivery and metabolism of S in developing endosperms of wheat*. J. Exp. Bot., 2001, **52**(360), 1519-1526.
- [68] Griffiths M.W., Kettlewell P.S. i Hocking T.J.: *Effects of foliar-applied sulphur and nitrogen on grain growth, grain sulphur and nitrogen concentrations and yield of winter wheat*. J. Agricult. Sci., Cambridge, 1995, **125**, 331-339.
- [69] Monaghan J.M., Scrimgeour C.M., Stein W.M., Zhao F.J. i Evans E.J.: *Sulphur accumulation and redistribution in wheat (Triticum aestivum): a study using stable isotope ratios as a tracer system sulphur*. Plant, Cell Environ., 1999, **22**, 831-839.
- [70] Sunarpi i Anderson J.W.: *Effect of nitrogen nutrition on the export of sulphur from leaves in soybean*. Plant Soil, 1997, **188**, 177-187.
- [71] Hawkesford M.J.: *Plant responses to sulphur deficiency and the genetic manipulation of sulphate transporters to improve S-utilization efficiency*. J. Exp. Bot., 2000, **51**(342), 131-138.