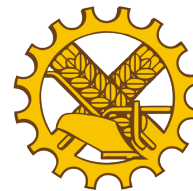




UNIWERSYTET ROLNICZY

im. H. Kołłątaja w Krakowie

Wydział Rolniczo-Ekonomiczny



Aneta Lisowska

**Plonowanie kukurydzy oraz chemiczne i biologiczne właściwości gleby
jako efekt aplikacji pulpy siarkowej**

Rozprawa doktorska wykonana
w Katedrze Chemii Rolnej i Środowiskowej
pod kierunkiem naukowym
prof. dr hab. inż. Barbary Filipek-Mazur

Promotor pomocniczy
dr hab. inż. Monika Tabak, profesor UR

Kraków 2021

Spis treści

1. Wstęp i przegląd literatury	7
1.1. Właściwości siarki jako pierwiastka	7
1.2. Fizjologiczna rola siarki	8
1.3. Przemiany siarki w środowisku	11
1.4. Zasobność gleb Polski w siarkę na tle innych właściwości gleb	15
1.5. Nawozy i materiały odpadowe jako źródło siarki dla roślin	19
1.5.1. Nawozy jako źródło siarki dla roślin	20
1.5.2. Materiały odpadowe jako źródło siarki dla roślin	23
2. Cel pracy	28
3. Materiał i metody	30
3.1. Badanie ankietowe	30
3.2. Doświadczenie inkubacyjne	34
3.2.1. Właściwości materiału glebowego	34
3.2.2. Schemat doświadczenia inkubacyjnego	36
3.2.3. Charakterystyka materiałów wprowadzonych do gleb	39
3.2.4. Metodyka oznaczeń laboratoryjnych i statystyczna analiza wyników	42
3.3. Doświadczenie polowe	46
3.3.1. Warunki glebowe i klimatyczne	46
3.3.2. Schemat doświadczenia polowego	49
3.3.3. Charakterystyka materiałów wprowadzonych do gleby	55
3.3.4. Metodyka oznaczeń laboratoryjnych i statystyczna analiza wyników	57
3.4. Opracowanie granulatu pulpy siarkowej	59
3.4.1. Właściwości komponentów granulatu	59
3.4.2. Charakterystyka procesu granulacji	60
3.4.3. Metodyka oznaczeń laboratoryjnych	60
4. Wyniki i dyskusja	62
4.1. Badanie ankietowe	62
4.1.1. Wielkość produkcji pulpy siarkowej w Polsce	62
4.2. Doświadczenie inkubacyjne	68
4.2.1. Wartość pH_{KCl} gleb	68

4.2.2.	Zawartość siarki siarczanowej w glebach.....	74
4.2.3.	Zawartość węgla organicznego ogółem w glebach	80
4.2.4.	Aktywność dehydrogenaz w glebach	84
4.3.	Doświadczenie polowe	92
4.3.1.	Wielkość i skład chemiczny plonu kukurydzy	92
4.3.1.1.	Wielkość plonu kukurydzy.....	92
4.3.1.2.	Zawartość azotu i siarki w kukurydzy oraz ilości tych pierwiastków pobranych z plonem roślin.....	98
4.3.2.	Właściwości gleby	105
4.3.2.1.	Wartość pH _{KCl} gleby	105
4.3.2.2.	Zawartość siarki siarczanowej w glebie	110
4.3.2.3.	Zawartość węgla organicznego ogółem w glebie.....	114
4.4.	Właściwości granulatu pulpy siarkowej	119
5.	Wnioski	122
6.	Literatura	125
7.	Streszczenie	154
8.	Summary	157

1. Wstęp i przegląd literatury

1.1. Właściwości siarki jako pierwiastka

Siarka znana jest ludzkości już od czasów starożytnych, kiedy stosowana była jako środek dezynfekujący, służyła do obróbki włókien i produkcji barwników. Siarka znalazła zastosowanie jako składnik prochu strzelniczego, który w działaniach wojennych po raz pierwszy wykorzystano w X w. n.e. W późniejszych czasach (XIX w.) służyła jako środek przy wulkanizacji lateksu [Seel 1984, Cremlyn 1996, Zhang i in. 2019a]. Do pierwiastków chemicznych została zaliczona przez Antoine Lavoisiera w 1777 roku [Parcell 2002].

Siarka (symbol chemiczny „S”) to niemetal położony w 16 grupie układu okresowego, należący do tlenowców. Jego masa i liczba atomowa wynoszą odpowiednio 32,064 u i 16 [Parcell 2002]. W stanie stałym to krucha, bezwonna i pozbawiona smaku substancja barwy żółtej, nierozpuszczalna w wodzie [Mukwevho i in. 2014]. Wyróżnia się wiele odmian izotopowych siarki. W przyrodzie pierwiastek ten można spotkać w formie czterech stabilnych izotopów, głównie jako mieszaninę izotopów ^{32}S i ^{33}S z domieszką izotopów ^{34}S i ^{36}S . Wśród nich ^{32}S stanowi największy udział w całkowitej zawartości siarki na Ziemi (około 95%), zaś ^{36}S najmniejszy (około 0,0136%) [Canfield 2001].

Siarka elementarna cechuje się alotropią. W zależności od warunków może występować w różnych postaciach molekularnych o tym samym stanie skupienia, co wynika bezpośrednio z jej zdolności do katenacji, czyli tworzenia łańcuchów wieloatomowych. Wyróżnia się cząsteczki zbudowane z 6, 7, 8, 9-15, 18 i 20 atomów [Steudel i Eckert 2003]. Najtrwalszą odmianą alotropową siarki jest cyklo-oktasiarka (S_8), występująca w postaci kryształów zbudowanych z ośmioatomowych pierścieni [Meyer 1976, Bielański 2010]. Wyróżnia się trzy najważniejsze krystaliczne formy siarki, różniące się konfiguracją cząsteczek S_8 : siarkę rombowa α (S_α), jednoskośną β (S_β) i jednoskośną γ (S_γ) [Steudel i Eckert 2003]. W warunkach normalnego ciśnienia i temperatury najbardziej stabilnym alotropem jest siarka rombowa. Podczas powolnego ogrzewania S_α , w temperaturze $95,5^\circ\text{C}$ dochodzi do jej przekształcenia w S_β . S_γ powstaje podczas powolnej krystalizacji siarki z polisiarczku amonu. Nietrwale odmiany alotropowe siarki powstają podczas oziębiania jej roztworów, ponadto istnieją także formacje metastabilne [Moses i Nash 1991, Cremlyn 1996].

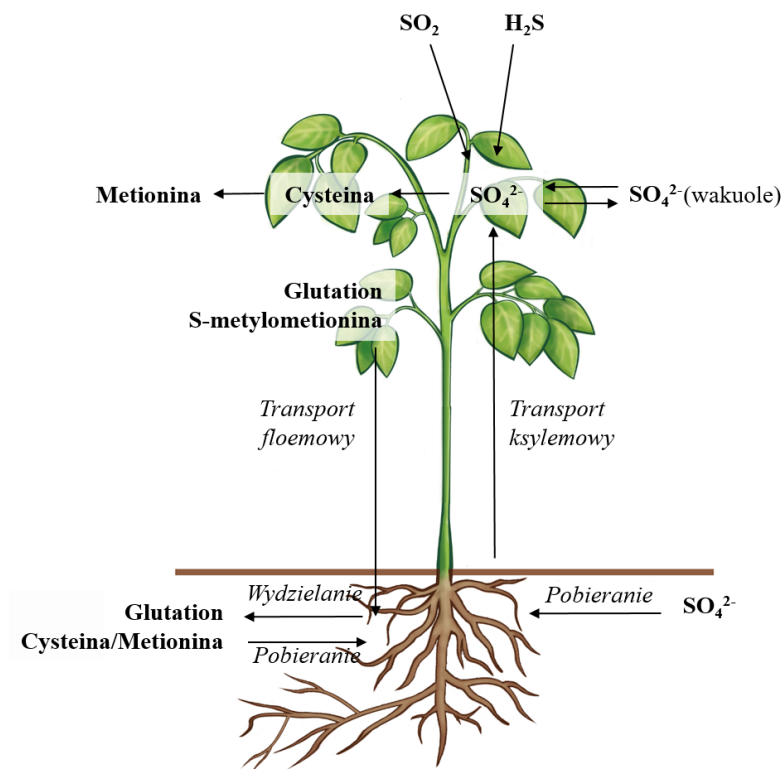
Siarka w związkach chemicznych występuje na różnych stopniach utlenienia: -2 (siarczki), -1 (dwusiarczki), +2 (tiosiarczany), +4 i +6 (siarczany) [Suzuki 1999, Sievert i in. 2007]. W temperaturze pokojowej jest to pierwiastek mało reaktywny, a jego aktywność chemiczna zwiększa się wraz z podwyższaniem się temperatury. Wówczas siarka może reagować z tlenem tworząc ditlenek (SO_2) i tritlenek (SO_3) siarki, które w kontakcie z wodą tworzą kwasy tlenowe (odpowiednio kwas trioksosiarkowy(IV) H_2SO_3 i kwas tetraoksosiarkowy(VI) H_2SO_4). W kontakcie z metalami tworzy siarczki, zaś reagując z niemetalami z grupy fluorowców tworzy fluorki. Z wodorem reaguje tworząc toksyczny gaz, siarkowodór H_2S , zaś z azotem formuje azotki [Bielański 2010, Brimblecombe 2011].

Siarka tworzy związki organiczne. W organizmach żywych występuje m.in. w aminokwasach (cysteinie, metioninie), koenzymach (biotynie, koenzymie A, tiaminie), związkach przeciwutleniających (glutationie) [Sievert i in. 2007].

1.2. Fizjologiczna rola siarki

Rośliny pobierają siarkę z roztworu glebowego głównie w postaci jonu siarczanowego SO_4^{2-} , którego transport do komórek korzeni odbywa się na drodze dyfuzji lub przepływu wraz z prądem wody. Niewielkie ilości siarki, w postaci SO_2 i H_2S , mogą być asymilowane przez liście [Marschner 1995, Lucheta i Lambais 2012, Blum i in. 2013]. Na proces pobierania siarczanów przez rośliny wpływa wiele czynników, wśród których najważniejsze to: stężenie jonów SO_4^{2-} w roztworze glebowym, wartość pH i skład mineralogiczny gleby, a także zawartość materii organicznej [Siuta i Rejman-Czajkowska 1980, Johnson 1984]. Jony siarczanowe SO_4^{2-} po pobraniu z gleby są gromadzone i przechowywane w wakuolach komórek bądź na drodze asymilacji włączane do związków organicznych (Ryc. 1). W warunkach niedoboru, zmagazynowana w wakuolach starszych liści siarka może być mobilizowana i wykorzystywana do odżywienia młodszych części rośliny [Kertesz i in. 2007]. Asymilacja siarki przebiega na dwa sposoby: siarczan może zostać włączony bezpośrednio w reakcji zwanej siarczanowaniem lub uprzednio ulec redukcji do siarczku [Bick i Leustek 1998]. Szlak asymilacyjno-redukcyjny obejmuje cztery etapy: pobieranie siarczanu, aktywacja siarczanu, redukcja siarczanu, synteza cysteiny. Cysteina to produkt końcowy szlaku, stanowiący wyjściowy substrat do tworzenia związków organicznych. W roślinach większość siarki występuje w postaci zredukowanej [Bick i Leustek 1998, Leustek i in. 2000].

Biosynteza organicznych związków siarki z form nieorganicznych zachodzi przede wszystkim u roślin, dlatego są one istotnym źródłem tego pierwiastka dla ludzi i zwierząt [Mukwevho i in. 2014]. Aminokwasy siarkowe (tzw. aminokwasy egzogenne) i witaminy zawierające siarkę to najważniejsze związki siarkowe pokrywające zapotrzebowanie ludzi i zwierząt na ten pierwiastek. Mineralną formę siarki mogą wykorzystywać tylko zwierzęta przeżuwające, dzięki wspomagananiu przez bakterie zasiedlające żwacz [Podleśna 2005].



Ryc. 1. Asymilacja siarki przez rośliny

Źródło: Kertesz i in. 2007

Średnia zawartość siarki w większości organizmów żywych wynosi $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [Sievert i in. 2007]. Pierwiastek ten odgrywa istotną rolę w wielu procesach zachodzących w komórkach roślin, m.in. bierze udział w reakcjach redoks, detoksykacji metali ciężkich, syntezie węglowodanów i lipidów, powstawaniu chlorofilu i fotosyntezie, wspomaga odpowiedź roślin na stres biotyczny i abiotyczny [Dubuis i in. 2005, Meyer i Hell 2005, Kertesz i in. 2007, Mukwevho i in. 2014].

Siarka jest elementem związków strukturalnych, wśród których najważniejsze to aminokwasy cysteina i metionina. W roślinach ponad 90% siarki znajduje się w aminokwasach siarkowych [Giovanelli i in. 1980]. Uczestniczą one w kształtowaniu struktury białek i enzymów, wiązaniu metali, katalizują reakcje enzymatyczne [Kertesz i in. 2007]. Ponadto siarka występuje w sulfolipidach (sulfochinowozyliodiacylglicerol), kofaktorach reakcji enzymatycznych (klastry żelazowo-siarkowe, hem, sirohemy), witaminach (tiamina, biotyna), estrach (koenzym A) [Droux 2004, Durenkamp i De Kok 2004, Zhao i in. 2008]. Siarka zwiększa odporność roślin na atak szkodników i patogenów chorobotwórczych. Wchodzi w skład związków obronnych roślin, m.in. glukozyolanów, allinin i glutationu. Glukozyolany magazynują siarkę w przypadku jej nadmiaru w środowisku, wpływają na smak roślin z rodziny kapustowatych (m.in. kapusta, brokuł). Allininy i produkty ich rozpadu (np. allicyna) definiują smak i zapach roślin z rodziny amarylkowatych (m.in. czosnek, cebula, por) [Katerova i Miteva 2010, Durenkamp i De Kok 2004]. Ponadto związki te wykazują właściwości terapeutyczne i mogą znaleźć zastosowanie jako fitofarmaceutyki [Haq i Ali 2003, Zhao i in. 2008]. Niektóre gatunki roślin, m.in. z rodzin bobowatych, psiankowatych, kapustowatych do zwalczania infekcji grzybiczych wykorzystują siarkę elementarną i siarkowodór [Cooper i Williams 2004, Podleśna 2005, Kertesz i in. 2007]. Ferrodoksyna i nitrogenaza, białka zawierające klastry metalosiarkowe, pełnią kluczową rolę w procesie asymilacji azotu atmosferycznego przez bakterie brodawkowe zasiedlające korzenie roślin bobowatych [Kopcewicz i Lewak 2005]. W warunkach nadmiaru metali ciężkich w środowisku rośliny syntetyzują fitochelatyny, czyli oligopeptydy zawierające siarkę, wykazujące zdolność kompleksowania metali ciężkich i gromadzenia ich w systemie korzeniowym. Zdolność do detoksykacji ksenobiotyków (w tym herbicydów) i tworzenia trwałych związków z metalami wykazuje również glutation [Podleśna 2005, Zhao i in. 2008, Katerova i Miteva 2010]. Optymalne odżywienie siarką jest niezbędne dla uzyskania wysokiego wykorzystania azotu przez rośliny. Ma to znaczenie produkcyjne i ekologiczne, ponieważ ograniczone zostają straty azotu wskutek wymywania [Fismes i in. 2000, Haneklaus i in. 2000, Hell i in. 2010].

Wymagania pokarmowe roślin względem siarki różnią się w zależności od gatunku i etapu rozwoju rośliny, przy czym wzmożone zapotrzebowanie roślin na ten pierwiastek występuje w okresie wzrostu wegetatywnego i rozwoju nasion [Kertesz i in. 2007]. Zapotrzebowanie roślin na siarkę to minimalna dawka S pobrana i wykorzystana przez rośliny, wystarczająca do utrzymania ich we właściwej kondycji i uzyskania maksymalnego plonu o właściwej jakości

[De Kok i in. 2002]. Całkowite dzienne zapotrzebowanie roślin na siarkę można oszacować jako (1) [De Kok i in. 2002, Durenkamp i De Kok 2004]:

$$S_c = W \times S_t \quad (1)$$

gdzie:

S_c – całkowite dzienne zapotrzebowanie rośliny na siarkę ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dzień}^{-1}$);

W – względna szybkość wzrostu rośliny ($\% \cdot \text{dzień}^{-1}$);

S_t – zawartość siarki w tkankach rośliny ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$).

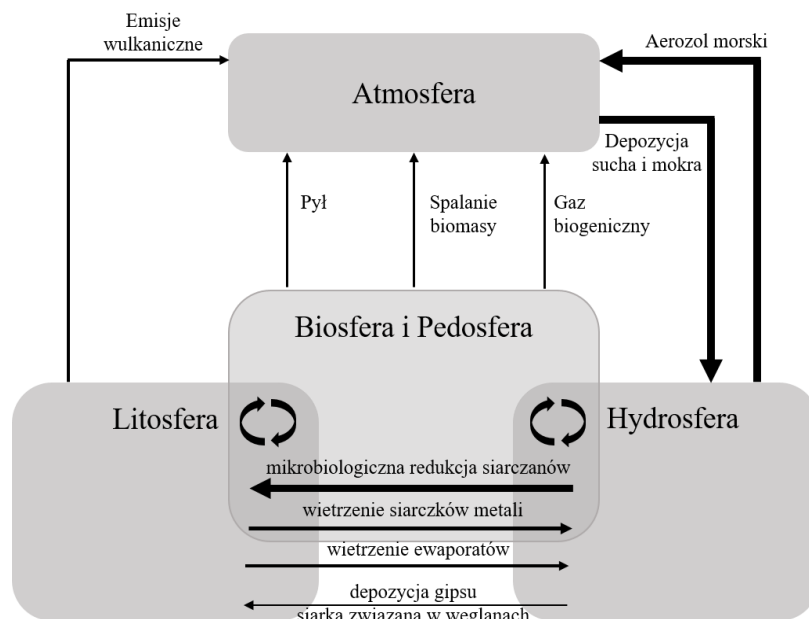
Z rolniczego punktu widzenia zapotrzebowanie na siarkę wyraża się w kg S w plonie zebranym z jednostki powierzchni uprawy. Ze względu na wielkość zapotrzebowania na siarkę, wyróżnia się trzy grupy roślin [Siuta i Rejman-Czajkowska 1980]:

1. o bardzo dużym zapotrzebowaniu ($40\text{-}80 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$), głównie rośliny z rodzin kapustowatych i amarylkowatych;
2. o dużym zapotrzebowaniu ($30\text{-}40 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$), głównie rośliny z rodziny bobowatych;
3. o małym zapotrzebowaniu ($12\text{-}25 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$), głównie rośliny z rodziny wiechlinowatych.

W warunkach deficytu siarki ograniczona jest intensywność procesów biosyntezy białka i fotosyntezy, a zawartość kwasów nukleinowych zmniejsza się o około 50%. Rośliny produkują białko o mniejszej wartości, zawierające mniej aminokwasów egzogennych. Utrzymujący się kilkanaście dni niedobór prowadzi do zmian chlorotycznych na liściach starszych oraz zahamowania wzrostu liści młodszych, wynikiem czego całkowita powierzchnia asymilacyjna ulega redukcji. Rośliny tracą odporność na stres środowiskowy i atak szkodników [Dietz 1898, Podleśna 2005, Lucheta i Lambais 2012].

1.3. Przemiany siarki w środowisku

Siarka pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej znajduje się na 14 miejscu [Charlson i in. 1992]. W formie elementarnej oraz w formie mineralnych i organicznych związków chemicznych występuje w skałach, glebie, wodzie, atmosferze i biosferze (Ryc. 2). Pierwotnym źródłem siarki są głębsze warstwy skorupy ziemskiej, gdzie wskutek zachodzących zjawisk wulkanicznych i erozji skał magmowych jest wyprowadzana i przemieszczana do kolejnych elementów środowiska [Brimblecombe 2011].



Ryc. 2. Współczesny uproszczony naturalny obieg siarki w przyrodzie (grubość strzałki wskazuje na istotność elementu w obiegu)

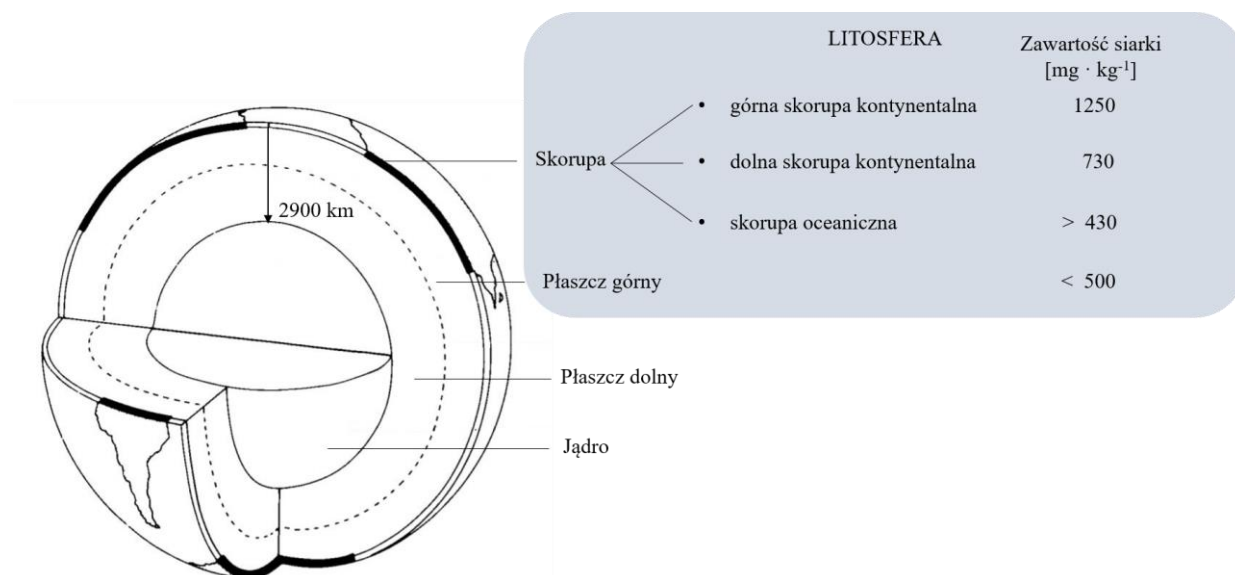
Źródło: Schoonen 2016

Znaczna część siarki biorącej udział w globalnym cyklu przemian tego pierwiastka zdeponowana jest w wierzchniej warstwie litosfery i osadach oceanicznych (Tabela 1) [Schoonen 2016]. Poszczególne elementy składowe litosfery są zróżnicowane pod względem zasobności w ten pierwiastek (Ryc. 3). W skałach osadowych (średnia zawartość S – $4250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) zakumulowane jest około 43% siarki budującej skorupę ziemską. Kolejne materiały skorupowe – skały metamorficzne i magmowe – pochodzą w dużej mierze z byłych osadów siarkowych i wykazują wyraźnie mniejszą zawartość tego pierwiastka ($\sim 600 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1}$) [Wedepohl 1984].

Tabela 1. Główne rezerwuary siarki na Ziemi

Sfera	Główne formy siarki	Zawartość [Tg S]
Atmosfera	Gazy: H_2S , SO_2 , CH_3SCH_3 , OCS Aerozole: H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,8
Pedosfera i biosfera	Siarczany, formy organiczne, piryt	$3 \cdot 10^5$
Rzeki i jeziora	SO_4^{2-}	300
Oceany	SO_4^{2-}	$1,3 \cdot 10^9$
Osady morskie	Piryt, gips, anhydryt	$3 \cdot 10^8$
Litosfera	Gips, anhydryt, siarczki metali, S^0	$2 \cdot 10^{10}$

Źródło: Schoonen 2016 na podstawie różnych źródeł



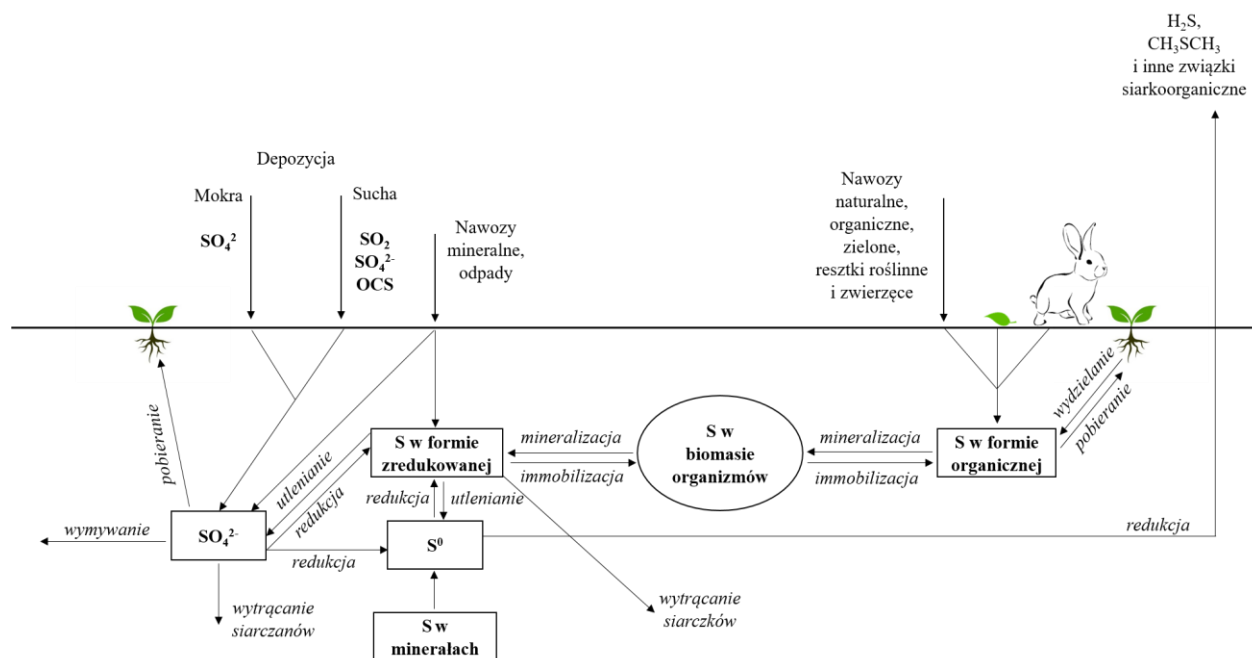
Ryc. 3. Zawartość siarki w litosferze

Źródło: Opracowanie własne w oparciu o Wedepohl [1984] na podstawie różnych źródeł

Formy gazowe siarki obecne w atmosferze to zwykle związki znajdujące się na stopniach utlenienia -2 lub +6 [Charlson i in. 1992]. W atmosferze Ziemi, gdzie panują warunki tlenowe, siarka występuje głównie w postaci nieorganicznych siarczanów, stanowiących formy najbardziej stabilne. Emitowana do atmosfery siarka to przede wszystkim gazowe związki pochodzenia antropogenicznego (SO_2) i biogenicznego (H_2S , disiarczek węgla CS_2 , siarczek karbonylu OCS , metanotiol CH_3SH , siarczek dimetylu CH_3SCH_3 , disiarczek dimetylu CH_3SSCH_3), które są następnie usuwane wskutek depozycji suchej bądź mokrej [Charlson i in. 1992, Sievert i in. 2007].

Oceany odgrywają centralną rolę w hydrosferycznym obiegu siarki. Są one głównym rezerwuarem siarki na Ziemi, gdzie jest ona zakumulowana w formie siarczków w łupkach osadowych (piryt FeS_2) oraz siarczanów w osadach ewaporatowych (siarczan wapnia CaSO_4) i wodzie (SO_4^{2-}). Minerale te powstają wskutek mikrobiologicznej redukcji bądź krystalizacji jonów siarczanowych obecnych w wodzie [Charlson i in. 1992, Giordano i in. 2005, Sievert i in. 2007]. Transfer siarki ze zbiorników oceanicznych do atmosfery odbywa się poprzez przemieszczanie się małych kryształów soli wraz z powietrzem oraz mikrobiologiczną konwersję siarczanów do lotnych związków organicznych [Schoonen 2016].

Główne przemiany biogeochemicznego cyklu siarki przedstawiono na Rycinie 4. Nieorganiczne formy siarki powstałe podczas wietrzenia minerałów i transformacji połączeń organicznych podlegają przemianom prowadzonym przy współudziale bakterii (m.in. z rodzajów *Thiothrix*, *Thiobacterium*, *Sulfolobus*, *Acidithiobacillus* (*Thiobacillus*), *Thiospira*), promieniowców i grzybów [Siuta i Rejman-Czajkowska 1980]. Formy te ulegają utlenieniu (pośrednimi formami zredukowanymi są m.in. siarka elementarna i tiosiarczany), aby ostatecznie zostać przekształcone do siarczanów [Brimblecombe 2011]. Proces odwrotny to desulfuryzacja związków siarki, zachodząca w warunkach anaerobowych [Siuta i Rejman-Czajkowska 1980]. Mineralna forma siarki, pobrana ze środowiska przez organizmy roślinne, podlega przekształceniu w związki organiczne (aminokwasy, a następnie białka). Związki te, spożyte przez organizmy zwierzęce, ulegają rozkładowi, przyswojeniu, a następnie wbudowaniu w struktury komórkowe. Organiczna forma siarki powraca do obiegu w formie obumarłych organizmów roślinnych i zwierzęcych, ulegając ponownym przemianom [Concidian 2005].



Ryc. 4. Główne przemiany biogeochemiczne siarki

Źródło: Brimblecombe 2011 za Havlin i in. 1999

W połowie XIX w. naturalny obieg siarki w przyrodzie został zakłócony działalnością człowieka. Rozwój przemysłu, energetyki i motoryzacji oraz intensywne spalanie węgla

doprowadziło do wzmożonej emisji tlenków siarki do atmosfery [Charlson i in. 1992]. Kominy emitujące dym postrzegano jako oznakę nowoczesności i rozwoju gospodarczego, a emisja zanieczyszczeń zwiększała się wraz z uprzemysłowieniem państw. W ówczesnych czasach odnotowywano lokalne zanieczyszczenie powietrza, czego jednak nie rozpatrywano jako problemu wymagającego rozwiązania. Pogląd o braku konsekwencji lokalnej działalności człowieka na środowisko w odległych rejonach obalono w późnych latach 60. XX wieku, kiedy to wykazano, że emisje z Europy kontynentalnej i Wysp Brytyjskich doprowadziły do zakwaszenia skandynawskich jezior i gleb [Fenger 2009]. Od tego czasu siarka traktowana jest jako pierwiastek skażający środowisko, powodując zakwaszenie gleb, wód, korozję metali oraz negatywnie oddziałujący na zdrowie ludzi, zwierząt i roślin. W związku z postępującą degradacją środowiska wynikającą z antropogenicznej emisji związków siarki, w latach 70. XX wieku wprowadzono kontrolę przemysłowych emisji zanieczyszczeń. W efekcie depozycja siarki w Europie obniżyła się z poziomu przekraczającego, w latach 70. XX wieku, $100 \text{ kg S} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1}$ do $5\text{-}20 \text{ kg S} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1}$ w roku 1995 [Campbell i Smith 1996]. W 1994 r. w Oslo uchwalono II Protokół Siarkowy mający na celu dalszą redukcję emisji związków siarki do atmosfery, a każdemu z jego sygnatariuszy (w tym Polsce) wytyczono indywidualną ścieżkę ograniczenia emisji zanieczyszczeń. Wskutek podjętych działań nastąpiło zubożenie gleb w siarkę [Klikocka 2011].

1.4. Zasobność gleb Polski w siarkę na tle innych właściwości gleb

W glebach klimatu umiarkowanego ponad 90% zawartości siarki ogółem stanowią połączenia organiczne, pochodzące z częściowo rozłożonych szczątków roślin, zwierząt i mikroorganizmów zasiedlających glebę. Formy mineralne stanowią poniżej 10%, są to wodorozpuszczalne sole siarczanowe (głównie Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4), jony zasorbowane na koloidach glebowych i formacje nierozpuszczalne [Freney i Williams 1983, Freney 1986, Eriksen 2009]. Między uwstecznianiem form rozpuszczalnych, a mineralizacją organicznych połączeń siarki w glebie istnieje stan dynamicznej równowagi. Relacje między procesami uwsteczniania i mineralizacji determinuje wartość stosunku zawartości węgla do zawartości siarki C:S (<200 mineralizacja, 200-400 równowaga, >400 uwstecznianie [Lucheta i Lambais 2012]).

W warunkach glebowo-klimatycznych Polski zawartość siarki ogółem w glebach oscyluje w szerokim zakresie od 70 do $1070 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, przy czym wartość ta uzależniona jest od zawartości

materii organicznej i składu granulometrycznego gleb, a także intensywności emisji przemysłowych. Zawartość siarki ogółem w glebach mineralnych niepodlegających antropopresji nie przekracza z reguły $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, natomiast gleby organiczne i organiczno-mineralne zawierają poniżej $450 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [Klikocka 2011, Siebielec i in. 2017]. Siarczany stanowią niewielką część zawartości siarki ogółem. Zawartość siarki siarczanowej w glebach wytworzonych z utworów mineralnych wynosi z reguły od kilku do kilkunastu $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, natomiast w glebach organicznych do $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Zawartość połączeń organicznych i mineralnych odpowiednio zmniejsza i zwiększa się wraz ze zwiększającą się głębokością profilu glebowego [Eriksen 2009, Klikocka 2011].

Zawartość siarki ogółem i siarczanowej w glebach ornych Polski, w ramach badań monitoringowych powtarzanych co 5 lat, bada Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy w Puławach, na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska. W 2015 r. średnia zawartość siarki ogółem w glebach ornych wynosiła $0,19 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, a w poszczególnych profilach nie przekraczała wartości $0,63 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Ponadto blisko 92% próbek cechowało się niską zawartością siarczanów. W okresie 20 lat stwierdzono zmniejszenie średniej zawartości siarki siarczanowej, z $13,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ w 1995 r. do $10,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ w 2015 r. [Siebielec i in. 2017].

Wskutek intensywnego ograniczenia dopływu siarki z atmosfery, od kilkunastu lat obserwuje się stałe zmniejszanie się jej zawartości w glebach, a zachwianie bilansu siarki w środowisku dotyczy wielu krajów Europy, Ameryki Północnej, Chin i Indii, gdzie średni opad siarki jest niewystarczający, by pokryć wymagania pokarmowe większości gatunków roślin [Barczak 2010, Prasad 2014]. Według szacunków, sytuacja ta potrwa co najmniej do roku 2050 [Engardt i in. 2017]. Oprócz procesu ekologizacji środowiska, przyczynami niedoboru siarki w glebach są: stosowanie nawozów mineralnych pozbawionych siarki jako balastu, ograniczone stosowanie nawozów naturalnych i organicznych, intensyfikacja produkcji roślinnej (rośliny w ciągu okresu wegetacyjnego pobierają do ok. $60 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$), wymywanie siarki z gleb ($30\text{-}70 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$) [McNeill i in. 2005, Zhao i in. 2008, Barczak 2010, Klikocka i in. 2015, Grześkowiak 2016].

Kwestie związane z zasobnością gleb w siarkę należy rozważać w szerszym kontekście, uwzględniając pełniejszą charakterystykę gleb. Znaczna część gleb Polski (>70 %) wytworzyła się na plejstocęńskich glinach i piaskach zwałowych. Z tego powodu są to gleby średniej i niskiej

jakości – dominują gleby lekkie, o małej zdolności do magazynowania składników pokarmowych i wody, niskiej zawartości materii organicznej i dużym zakwaszeniu [Hołubowicz-Kliza, 2006; Krasowicz 2011; Ochal i in. 2017].

Wiele utworów macierzystych gleb Polski pierwotnie zawierało węglan wapnia, jednakże ze względu na łatwo przepuszczalny charakter i przemowny typ gospodarki wodnej, infiltracja wód opadowych doprowadziła do ich dekalcytacji i zakwaszenia. Źródłem zakwaszenia, poza czynnikami naturalnymi, jest także działalność człowieka, m.in. wieloletnie stosowanie fizjologicznie kwaśnych nawozów mineralnych oraz brak odpowiedniej profilaktyki regulacji odczynu [Siebielec i in. 2017]. W rezultacie znaczna część gleb uprawnych Polski (>60%) charakteryzuje się odczynem bardzo kwaśnym lub kwaśnym i zbyt małym udziałem dwuwartościowych jonów zasadowych w kompleksie sorpcyjnym (ponadto, zgodnie z przeprowadzonymi badaniami monitoringowymi, w 2015 roku nastąpiło wyraźne zwiększenie zakwaszenia w stosunku do lat 1995-2010). Zakwaszenie prowadzi do dalszych niekorzystnych zmian właściwości gleb, m.in. pogorszenia struktury gleb, ograniczenia dostępności wielu składników pokarmowych, zmniejszenia aktywności drobnoustrojów i pojemności kompleksu sorpcyjnego, zwiększenia mobilności metali ciężkich oraz hydrolizy połączeń próchnicznych. Występujące długotrwanie i nasilające się zakwaszenie prowadzi do degradacji środowiska glebowego [Kononowa 1968, Strączyński 1999, Siebielec i in. 2017].

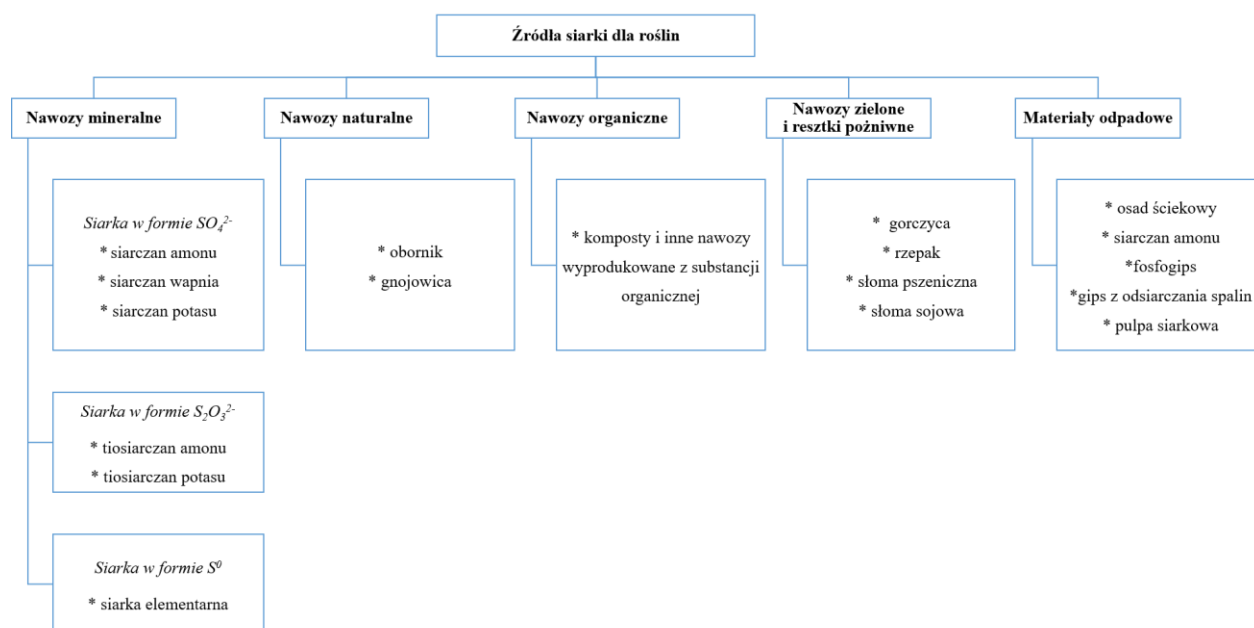
Kolejnym ważnym parametrem określającym jakość gleb jest zawartość materii organicznej. Materia organiczna wpływa na produkcyjną, siedliskową i retencyjną funkcję gleb. Kształtuje ich właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne, uczestniczy w sorpcji wody, jonów i zanieczyszczeń oraz stanowi źródło składników odżywczych dla roślin i węgla dla mikroorganizmów [Allen-King i in. 2002]. Ponadto stanowi czołowy element w globalnym cyklu węgla (proces sekwestracji i uwalniania węgla do atmosfery). Zasoby materii organicznej w glebie są kształtowane przez czynniki naturalne (klimat, skała macierzysta, okrywa roślinna, ukształtowanie terenu) i antropogeniczne (zagospodarowanie terenu) [Gonet 2007, Kuś 2015]. W Polsce, średnia zawartość próchnicy w glebach ornych w ciągu ostatnich lat utrzymywała się na stałym poziomie (19,0-19,7 g · kg⁻¹ w latach 1995-2015, przy czym należy zaznaczyć, że zróżnicowanie zawartości próchnicy w poszczególnych próbkach ulegało w kolejnych latach zwiększeniu). Według kryteriów stosowanych w kraju, w 2015 roku 63% gleb ornych zaklasyfikowano do gleb o średniej zawartości próchnicy (10-20 g · kg⁻¹) [Siebielec i in. 2017].

Jednak, według kryteriów Europejskiej Bazy Danych o Glebach, te gleby stanowią utwory o niskiej ($17,2-34,4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) zawartości próchnicy. Bardzo niską i niską zawartością próchnicy charakteryzuje się około 45% europejskich gleb. Dla takich utworów o zaleca się podjęcie działań zmierzających do zwiększenia jej zasobów, gdyż takie gleby są zagrożone pustynnieniem [Gonet 2007, Jones i in. 2012, Kuś 2015].

Degradacja środowiska i zmiany klimatyczne powodowane działalnością człowieka to jedne z najpoważniejszych problemów, przed którymi stoi współczesny Świat. Ze względu na tempo w jakim zachodzą te zmiany, organizmy żywe, a także całe siedliska przyrodnicze nie są w stanie przystosować się do nowych warunków. Nasilające się zjawiska – erozja, utrata zasobów węgla organicznego, brak równowagi składników odżywczych, zasolenie, zasklepienie (zabudowa powierzchni), utrata różnorodności biologicznej, zanieczyszczenie, zakwaszenie, zagęszczenie, powodzie i susze to czynniki najbardziej zagrażające żyzności i urodzajności gleb. W obliczu zachodzących zmian konieczna jest weryfikacja zasad gospodarowania glebą, stanowiącą surowiec nieodnawialny i główną składową siedlisk przyrodniczych [Jones i in. 2012, FAO i ITPS 2015, Lal 2015]. Na tle innych państw Europy, Polska posiada duży potencjał produkcyjny wynikający ze znacznego udziału powierzchni użytków rolnych w ogólnej powierzchni kraju. Jednakże ze względu na właściwości gleb i niesprzyjające warunki klimatyczne, gleby te wykazują znacznie mniejszą produktywność niż gleby innych europejskich państw [Ochal i in. 2017]. Wykorzystanie zasobów glebowych wiązane jest z produkcją rolniczą, która z punktu widzenia produkcji żywności obliuguje do utrzymania wysokiej jakości gleb. W kontekście gospodarowania tymi zasobami w sposób zrównoważony kluczowa jest problematyka nawożenia roślin uprawnych. Zrównoważone rolnictwo, uwzględniające zarówno stosowanie nawozów mineralnych, jak i wykorzystanie materiałów będących źródłem materii organicznej i nawozów wapniowych, przyniesie obecnym i przyszłym pokoleniom korzyści ekonomiczne (wysokie plony dobrej jakości, ograniczenie zużycia nawozów mineralnych) i środowiskowe (zwiększenie sekwestracji węgla i różnorodności biologicznej, ograniczenie strat składników pokarmowych i przemieszczania się metali ciężkich w łańcuchu troficznym) [Hołubowicz-Kliza 2006, Grzebisz i in. 2013, Piwowar 2013, Siebielec i in. 2017].

1.5. Nawozy i materiały odpadowe jako źródło siarki dla roślin

Siarka stanowi jeden z sześciu podstawowych składników pokarmowych roślin. Odpowiednie zaopatrzenie roślin w ten pierwiastek prowadzi do zwiększenia wielkości i jakości plonu roślin uprawnych. Wysoką efektywność plonotwórczą siarki można osiągnąć tylko w warunkach jej deficytu [Fismes i in. 2000, Haneklaus i in. 2000, Hell i in. 2010]. Obecnie niedobór siarki w glebach jest szeroko rozpowszechniony. Nawożenie upraw siarką w dawce 20-40 kg · ha⁻¹ to obecnie standardowe działanie mające na celu optymalizację plonów na glebach ubogich w ten pierwiastek [Hell i in. 2010]. Większej ilości tego składnika wymagają rośliny siarkolubne, które przy obfitym plonowaniu pobierają do 60-80 kg S · ha⁻¹ [Grześkowiak 2016]. Zasoby siarki w glebie można uzupełniać stosując nawozy mineralne, naturalne i organiczne, biomasę roślin, a także mineralne i organiczne materiały odpadowe [Steffens i Hoffmann 2017], (Ryc. 5).



Ryc. 5. Nawozy i materiały odpadowe stanowiące źródło siarki dla roślin

Źródło: Opracowanie własne

1.5.1. Nawozy jako źródło siarki dla roślin

Nawozy mogą zawierać siarkę w bezpośrednio dostępnej dla roślin formie siarczanowej(VI) ($S-SO_4$) i w formach, które nie są bezpośrednio przyswajalne [Bouranis i in. 2018]. Dostępne na rynku mineralne nawozy siarkowe występują w postaci stałej (granule, kryształy, pastylki) i płynnej [Mikkelsen i Norton 2013, Degryse i in. 2016], a najczęściej stosowane w rolnictwie produkty zawierają siarkę w formie siarczanowej $S-SO_4$ i elementarnej S^0 [Zhao i in. 2008].

Występująca w nawozach forma $S-SO_4$ jest łatwo dostępna dla roślin, skutecznie i szybko łagodzi niedobór siarki w uprawach [Janzen i Bettany 1986]. Jest równocześnie bardzo mobilna w glebach o odczynie zasadowym i obojętnym, co sprzyja jej wymywaniu, gdy intensywność opadów deszczu przekracza ewapotranspirację. Proces wymywania $S-SO_4$ przebiega intensywniej w glebach piaszczystych [Zhao i in. 2008]. Do nawozów mineralnych zawierających formę siarczanową $S-SO_4$ należą m.in. siarczan amonu (zawierający 24% S), superfosfat pojedynczy (11% S), siarczan wapnia (15-18% S), siarczan potasu (18% S) [Fulkerson i in. 2011, Steffens i Hoffmann 2017]. Siarczan amonu i siarczan potasu to sole dobrze rozpuszczalne w wodzie. Natomiast siarczan wapnia to związek nierozpuszczalny w wodzie, ale względnie dobrze rozpuszczalny w glebie i często tak samo skuteczny w dostarczaniu roślinom siarki jak sole dobrze rozpuszczalne w wodzie (np. siarczan amonu). Występuje naturalnie, jako kopalina w formie bezwodnej (anhydryt) lub uwodnionej (gips), oraz jako odpad powstający w procesach chemicznych. Ze względu na specyfikę produkcji nawozów superfosfatowych, siarczan wapnia stanowi ich składnik będący jednocześnie balastem. W zależności od warunków procesu wytwarzania nawozów fosforowych, powstający siarczan wapnia wykazuje różne uwodnienie (sól dwuwodna $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – tzw. fosfogips, sól półwodna – $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ lub bezwodna – $CaSO_4$), przy czym fosfogips (~ 20% S) stanowi najczęściej uzyskiwany związek. Zarówno gips pochodzenia naturalnego, jak i odpadowego, jest wykorzystywany w nawożeniu roślin [Chien i in. 2011]. Siarczan amonu, superfosfat pojedynczy lub siarczan wapnia są często wykorzystywane do wzbogacenia nawozów mieszanych bądź wieloskładnikowych w siarkę [Slinksiene i Sviklas 2003].

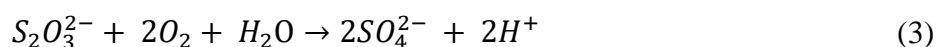
Nawozy mineralne zawierające formy inne niż $S-SO_4$ to m.in. siarka elementarna (70-99% S), tiosiarczan amonu (26% S), tiosiarczan potasu (17% S) [Cichy i Paszek 2003, Mikkelsen i Norton 2013, Singh i in. 2018]. Siarka elementarna to najbardziej skoncentrowany siarkowy nawóz mineralny, mogący złagodzić skutki niedoboru siarki w produkcji roślinnej, jednakże forma,

w jakiej występuje siarka w tym materiale, nie jest bezpośrednio dostępna dla roślin. Siarka elementarna S^0 , by mogła zostać przyswojona przez rośliny, musi ulec utlenieniu do formy siarczanowej $S-SO_4$ [Yang i in. 2010]. Proces mikrobiologicznego utlenienia siarki elementarnej przebiega następująco (2) [Yang i in. 2010]:



Jest on uzależniony jest od wielu czynników, m.in. temperatury, wilgotności i natlenienia gleby, aktywności mikrobiologicznej, a także wielkości cząstek nawozu [Germida i Janzen 1993, Jaggi i in. 2005, Fuentes-Lara i in. 2019]. Stopniowe uwalnianie siarczanów z siarki elementarnej może być korzystne w przypadku nawożenia gleb podatnych na proces wymywania [Yang i in. 2010]. Ponadto jednorazowa aplikacja S^0 może wykazać efekt następczy w kolejnych sezonach wegetacyjnych [Kiemnec i in. 1981].

Tiosiarczan amonu i tiosiarczan potasu to nawozy zawierające siarkę w formie $S_2O_3^{2-}$. Zaaplikowane do gleby ulegają przekształceniu do formy siarczanowej (3) [Alexander 1977] i elementarnej (4) [Johnston i McAmish 1973], zatem są równocześnie źródłem siarki łatwo przyswajalnej i stanowiącej potencjalnie formę zapasową [Mikkelsen i Norton 2013, Łuczowska i in. 2015].



Tiosiarczany charakteryzują się znacznie większą rozpuszczalnością w wodzie niż siarczany, wykazują silne zdolności kompleksujące i skłonność do tworzenia siarczków [Cichy i Paszek 2003]. W połączeniu z innymi nawozami, np. mocznikiem, ograniczają straty azotu wskutek jego ulatniania. Ponadto tiosiarczany zwiększają przyswajalność niektórych składników pokarmowych, wspierają działanie herbicydów, a przez zdolność do niszczenia grzybów mogą znaleźć zastosowanie jako środki nawozowo-ochronne [Goos i Johnson 2001, Clapp 2002, Zhao i in. 2002].

Wśród stosowanych w rolnictwie materiałów zawierających siarkę w formie organicznej można wyróżnić nawozy naturalne (m.in. obornik świński i bydlęcy 0,09-0,28% S w s.m., gnojowica świńska i bydlęca 0,02-0,05% S w s.m.) i organiczne (m.in. kompost) oraz nawozy zielone (m.in. gorczyca 0,728% S w s.m., rzepak 0,56-0,70% S w s.m.) i resztki poźniwne (m.in. słoma pszeniczna 0,072-0,088% S w s.m., słoma sojowa 0,04-0,096% S w s.m.)

[Tabatabai i Chae 1991, Pedersen i in. 1998, Eriksen i Thorup-Kristensen 2002, Reddy i in. 2002, Eriksen 2005, Dick i in. 2008, Kaczor i Zuzuańska 2009, Rutkowska i in. 2009, Niknahad-Gharmakher i in. 2012, Kaur i in. 2018]. W świetle prawa, nawozy zielone i resztki poźniwne nie są klasyfikowane jako grupa nawozów organicznych [Ustawa 2007, Ustawa 2020]. Jednakże materiały te wykorzystuje się w produkcji rolniczej, ponieważ stanowią ważny materiał próchnicotwórczy i istotne źródło składników mineralnych dla roślin [Grzebisz 2015].

Siarka organiczna, obecna w wymienionych materiałach, nie jest bezpośrednio dostępna dla roślin. Mineralizacja organicznych połączeń siarki uzależniona jest głównie od wartości stosunku zawartości węgla do zawartości siarki (C/S) w tych materiałach oraz aktywności mikrobiologicznej i wartości pH gleby. Szacuje się, w ciągu roku w glebie mineralizacji ulega około 2% organicznych połączeń siarki [Eriksen 1994, Paulsen 2005, Scherer 2009].

Nawozy naturalne należą do najstarszych materiałów wykorzystywanych do nawożenia gleb [Ladányi i Szűcs 2017]. Obornik stanowi stałą mieszaninę przefermentowanych odchodów zwierząt gospodarskich i ściółki, a gnojowica to płynna mieszanina odchodów zwierząt gospodarskich i wody technologicznej (wykorzystywanej do celów sanitarnych w pomieszczeniach gospodarskich) [Atilgan i in. 2013, Marszałek i in. 2014]. W ostatnich latach, w związku ze zmianami w strukturze gospodarstw rolnych, wykorzystanie nawozów naturalnych zmniejszyło się [McNeill i in. 2005, Cardelli i in. 2008].

Kompostowanie resztek roślinnych i odpadów organicznych jest metodą tanią i stosowaną od wielu lat, a powstały kompost stanowi cenny surowiec nawozowy [Çerçioğlu 2018]. Proces kompostowania stanowi metodę tlenowego unieszkodliwienia i zagospodarowania organicznej frakcji odpadów różnego pochodzenia. Czynniki wpływające na przebieg procesu kompostowania to temperatura, uwilgotnienie, wartość pH, stosunek C/N i stopień rozdrobnienia materiału wsadowego, a także dostępność tlenu. Jest to proces mineralizacji, a następnie humifikacji masy organicznej, w którym uczestniczą cudzożywne mikroorganizmy, czerpiące energię z obumarłych szczątków organicznych [Gościński 2007, Ayilara i in. 2020]. O wartości nawozowej kompostu decyduje rodzaj oraz pochodzenie materiału wsadowego, zaś jego wykorzystanie jest determinowane obecnością nieorganicznych i organicznych potencjalnie toksycznych związków chemicznych i patogenów [Ayilara i in. 2020].

Ze względu na duże wymagania pokarmowe wobec siarki oraz głęboki i rozległy system korzeniowy, rośliny z rodziny kapustowatych wykorzystywane jako nawóz zielony stanowią

najbogatsze źródło siarki [Niknahad-Gharmakher i in. 2012]. Nawozy zielone stanowią naturalną rezerwę składników pokarmowych, które w zależności od cech wykorzystanych gatunków roślin, mogą być uwalniane powoli lub szybko [Correa i in. 2017]. Rozkład biomasy zależy od jej chemicznych i strukturalnych właściwości, oddziaływania czynników glebowych i klimatycznych oraz aktywności organizmów [Heal i in. 1997]. Rośliny na nawóz zielony uprawia się jako plon główny, międzyplon (letni, ozimy, wiosenny) lub wsiewki międzyplonowe. Rośliny, które wytworzyły małą ilość biomasy, wprowadza się bezpośrednio do gleby wykonując orkę, zaś rośliny wysokie poddaje się wcześniej rozdrobnieniu [Zaniewicz-Bajkowska i in. 2012]. Pozostawienie biomasy roślin w miejscu ich uprawy pozwala na redukcję kosztów związanych z transportem i aplikacją nawozów [Cherr i in. 2006].

1.5.2. Materiały odpadowe jako źródło siarki dla roślin

Materiały odpadowe mogą zawierać siarkę zarówno w formie mineralnej, jak i organicznej, mogą także stanowić źródło tego pierwiastka dla roślin [Tabak i Filipek-Mazur 2018, Szymańska i in. 2019]. W grupie tej można wyróżnić m.in. siarczan amonu, gips, odpad siarkowy/pulpę siarkową, a także osad ściekowy (0,7-1,4% S) i kompost (z miejskich odpadów zielonych – 0,039-0,074% S w s.m., z osadów ściekowych i biomasy roślin – 0,48-0,70 % S w s.m., z komunalnych odpadów stałych – 0,276-0,937% S w s.m.), które w zależności od stopnia przetworzenia i składu chemicznego materiału wejściowego mogą wykazywać zróżnicowaną zawartość siarki [Jakubus 2006, Meller i in. 2015, Dusza i in. 2017].

Osad ściekowy to produkt uboczny procesu oczyszczania ścieków komunalnych lub przemysłowych [Kumar i Chopra 2016]. Odpowiednio przygotowany może być wykorzystany rolniczo jako materiał poprawiający i utrzymujący produktywność gleb [Czekała 2009]. Wykorzystywane są różne metody przetwarzania osadu ściekowego, wśród których najważniejsze z punktu widzenia przystosowania tego materiału na cele rolnicze to: fermentacja tlenowa i beztlenowa, suszenie, kompostowanie i stabilizacja środkami wapnującymi [Kumar i in. 2017]. Stosowanie osadów ściekowych jako źródła składników odżywczych i materii organicznej może prowadzić do zwiększenia żyzności gleby. Jednakże wprowadzenie do gleby nieodpowiednio przygotowanego osadu może również stanowić zagrożenie ze względu na obecność zanieczyszczeń, takich jak: metale ciężkie, związki organiczne i patogeny [Lamastra i in. 2018].

W krajach rozwijających się, osad ściekowy stanowi materiał o dużym potencjale nawozowym [Quynh i Kazuto 2018].

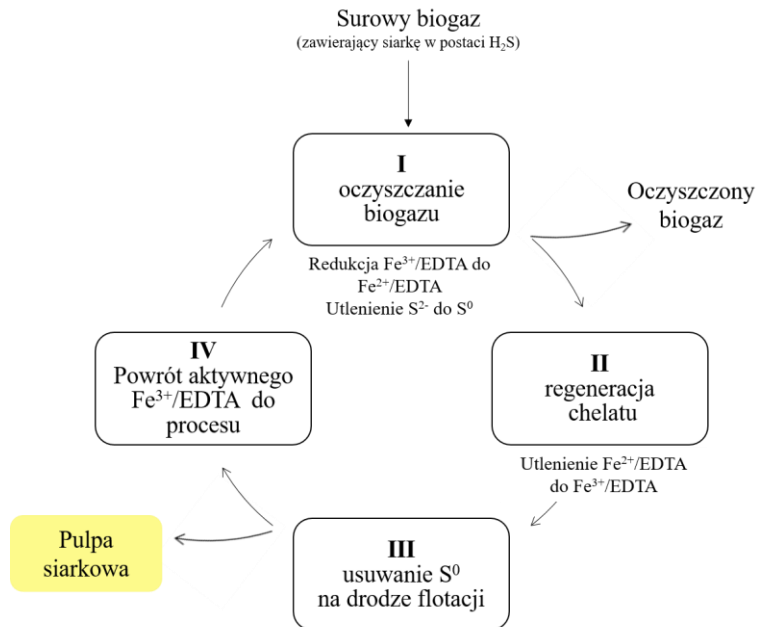
Siarczan amonu może powstawać bezpośrednio w procesie chemicznym oraz w wyniku odzysku azotu z przefermentowanych odpadów zwierzęcych lub odsiarczania spalin ze spalania paliw [Jia i in. 2013, Szymańska i in. 2019]. Fermentacja beztlenowa to metoda przetwarzania odpadów, podczas której powstaje biogaz i bogaty w składniki pokarmowe osad pofermentacyjny [Törnwall i in. 2017]. Zawartość azotu i fosforu w osadzie pofermentacyjnym jest porównywalna z zasobnością świeżego obornika, jednakże pierwiastki te występują w osadzie w formie mineralnej [Szymańska i in. 2018]. Usuwanie azotu z osadu pofermentacyjnego przebiega kilkuetapowo, a ostatnim elementem tego procesu jest związanie amoniaku przez kwas siarkowy i powstanie siarczanu amonu [Escudero i in. 2015, Limoli i in. 2016]. Związek ten, jako produkt uboczny, powstaje także w innym procesie – odsiarczaniu spalin z zastosowaniem technologii mokrych opartych na wykorzystaniu amoniaku jako absorbenta. Obecny w układzie amoniak reaguje z SO_2 tworząc sole i wodorosole kwasu H_2SO_3 , które następnie ulegają utlenieniu do siarczanu amonu [Long i in. 2006]. Powstały, w omówionych powyżej procesach, siarczan amonu może być stosowany w rolnictwie jako nawóz mineralny [Long i in. 2006, Szymańska i in. 2019], a jego odzysk potencjalnie pozwala na redukcję kosztów produkcji komercyjnych nawozów azotowych, podczas której synteza 1000 kg NH_3 wymaga zużycia 37 GJ energii [Törnwall i in. 2017].

Gips wykorzystywany w rolnictwie pochodzi z dwóch głównych źródeł: może być wydobyty jako naturalna kopalina oraz stanowić produkt uboczny procesów przemysłowych, m.in. produkcji kwasu fosforowego czy odsiarczania spalin [Watts i Dick 2014]. Fosfogips, powstający wskutek roztwarzania fosforytu stężonym H_2SO_4 , zawiera $> 90\%$ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Kandil i in. 2017]. Gips z odsiarczania spalin powstaje na skutek absorpcji SO_2 w wodnej zawiesinie węgla wapnia, a następnie utlenienia jonów siarczanowych IV. Materiał ten cechuje się czystością na poziomie $> 95\%$. Zarówno fosfogips, jak i gips z odsiarczania spalin, są wykorzystywane w celu uzupełnienia zasobów siarki w glebie [Srivastava i Jozewicz 2001, DeSutter i Cihacek 2009, Chien i in. 2011].

Odpad siarkowy/pulpa siarkowa powstaje m.in. podczas odsiarczania spalin ze spalania paliw i biogazu uzyskanego w procesie fermentacji odpadów organicznych [Żarczyński i in. 2015, Hanif i in. 2020]. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie

katalogu odpadów, materiał ten klasyfikuje się jako odpad o kodzie 05 07 02 (“odpady z przeróbki ropy naftowej, oczyszczania gazu ziemnego oraz pirolitycznej przeróbki węgla”) lub 06 06 99 (“odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania produktów przemysłu chemii nieorganicznej” [Odsiarczanie. Biogaz..., Gospodarowanie odpadami... 2020, Rozporządzenie 2020]. W Polsce do oczyszczania biogazu wykorzystuje się m.in. metodę Biosulfex® (absorpcyjno-utleniającą), która jest oparta na zastosowaniu chelatu, połączenia żelaza i ligandu organicznego – kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA). Metoda Biosulfex® została opracowana i wdrożona przez firmę Zespół Innowacyjny Promis Sp. z o. o. w oparciu o technologię IGNiG-Chelate (opracowaną przez Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, obecnie Instytutu Nafty i Gazu – PIB), służącą do oczyszczania gazu ziemnego [Piskowska-Wasiak 2014].

Przebieg procesu odsiarczania gazu metodą chelatową przedstawiono na Rycinie 6. Istotą omawianej technologii jest utlenienie siarkowodoru do siarki elementarnej, po uprzednim rozpuszczeniu gazu w wodnym roztworze soli sodowo-żelazowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego (Fe/EDTA) [Wubs i Beenackers 1994].



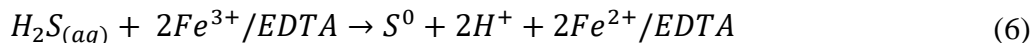
Ryc. 6. Przebieg procesu odsiarczania gazu metodą chelatową

Źródło: Opracowanie własne w oparciu o Frare i in. [2010] i Piskowska-Wasiak [2013]

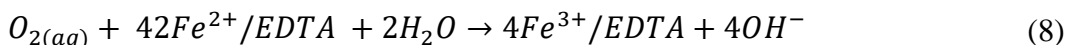
Proces oczyszczania rozpoczyna się od działania wodnym roztworem Fe/EDTA na lotny H_2S i przeprowadzenia go do fazy ciekłej (5) [Frare i in. 2010]:



Następnie, przy wartości pH powyżej 7, obecny w wodnym roztworze jon S^{2-} reaguje z $Fe^{3+}/EDTA$ i ulega utlenieniu do nierozpuszczalnej S^0 ; równocześnie zachodzi redukcja jonów $Fe^{3+}/EDTA$ do $Fe^{2+}/EDTA$ (6) [Frare i in. 2010]:



Regeneracja chelatu zachodzi wskutek natlenienia roztworu (7), (8) [Frare i in. 2010]:



Sumaryczną reakcję procesu odsiarczania można przedstawić następująco (9) [Frare i in. 2010]:



Wytrąconą siarkę koloidalną usuwa się z roztworu przy użyciu odpowiedniej techniki separacji ciała stałego od cieczy (filtracja, sedymentacja), zaś zregenerowany roztwór chelatu wykorzystuje się ponownie do oczyszczenia kolejnej porcji gazu [Frare i in. 2010, Velasco i in. 2019]. Powstała pulpa siarkowa zawiera około 80-90% siarki w formie elementarnej [Bobowiec i Tabak 2018, Tabak i Filipek-Mazur 2018].

Metoda chelatowa to przyjazna środowisku technologia, podczas której nie powstają ścieki, zaś do atmosfery nie są emitowane zanieczyszczenia [Piskowska-Wasiak 2013]. Ze względu na łatwość regeneracji roztworu absorbenta, nie zużywa się dodatkowych reagentów [Frare i in. 2010]. Skuteczność metody Biosulfex® może wynosić 98%, zaś koszt odsiarczania szacuje się na około $1-4 \text{ gr} \cdot \text{m}^{-3}$ gazu [Kociołek-Balawejder i Wilk 2011, Piskowska-Wasiak 2014]. Powstająca jako produkt uboczny pulpa siarkowa to materiał mogący stanowić substrat do produkcji nawozów lub środków ochrony roślin [Piskowska-Wasiak 2013].

Rolnicze wykorzystanie odpadów organicznych i mineralnych pozwala na włączenie obecnych w tych produktach składników odżywczych do łańcucha pokarmowego [Törnwall i in. 2017]. Takie działanie zgodne jest z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym i pozwala na ograniczenie zużycia zasobów niezbędnych do produkcji konwencjonalnych nawozów mineralnych [Szymańska i in. 2019]. Może także stanowić rozwiązanie

dla zwiększającej się ilości powstających odpadów [Cardelli i in. 2008, Kumar i in. 2017]. Wykorzystanie organicznych i mineralnych materiałów nawozowych może więc przynieść dodatkowe korzyści ekologiczne, a przez ograniczenie zużycia konwencjonalnych nawozów mineralnych także ekonomiczne [Cherr i in. 2006].

2. Cel pracy

Siarka należy do najważniejszych składników środowiska i ma wpływ na wszystkie jego elementy. Pierwiastek ten pełni szczególną rolę w budowie i przemianie żywej materii. Reguluje procesy biosyntezy białka, fotosyntezy, a także wartość żywieniową i przetwórczą roślin uprawnych. Wykazuje działanie ochronne dla roślin rosnących w warunkach stresowych. Do czasu rewolucji przemysłowej, siarka występowała w atmosferze w niewielkich ilościach, a jej pierwotnym źródłem w glebie były głębsze warstwy skorupy ziemskiej.

Intensywny rozwój przemysłu w ubiegłym wieku doprowadził do zanieczyszczenia środowiska związkami siarki. Nadmiar siarki stanowił zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi, zwierząt i roślin. Realizowane od wielu lat działania proekologiczne zaowocowały znaczną redukcją wielkości emisji związków siarki. Obecnie odnotowuje się deficyt tego pierwiastka w glebach zarówno w Polsce, jak i wielu krajach świata (wynikający, obok redukcji emisji siarki do atmosfery, także z ograniczenia zużycia nawozów naturalnych i organicznych, zmian w strukturze wykorzystania nawozów mineralnych oraz intensyfikacji upraw o zwiększonym zapotrzebowaniu na siarkę), co powoduje konieczność uzupełniania zasobów siarki poprzez nawożenie.

Zasoby siarki w glebie można uzupełniać między innymi stosując materiały pochodzenia odpadowego. Rolnicze wykorzystanie odpadów umożliwia odzysk składników pokarmowych przez rośliny oraz redukcję zużycia nawozów konwencjonalnych, których produkcja wymaga nakładu zasobów nieodnawialnych. Wykorzystanie odpadu w kolejnym procesie produkcyjnym jest zgodne z koncepcją gospodarki o obiegu zamkniętym, mającej na celu zrównoważone gospodarowanie zasobami oraz zmniejszenie obciążenia środowiska.

Jakość gleby decyduje o wielkości i jakości uzyskiwanego plonu. Nawożenie rozumiane jako dostarczenie roślinom niezbędnych składników odżywczych jest tylko jednym z elementów działalności rolniczej prowadzonej w sposób zrównoważony. Celem zabiegów agrotechnicznych powinno być dążenie do zachowania funkcji gleby i zwiększenia jej żyzności. W tym kontekście jedną z nadrzędnych czynności podczas uprawy powinno być systematyczne zwiększanie zasobów materii organicznej, gdyż determinuje ona szereg właściwości gleby, a jej deficyt stanowi obecnie jedno z najpoważniejszych zagrożeń dla środowiska. Materia organiczna warunkuje życie flory i fauny, a poprzez udział w globalnym cyklu węgla kształtuje warunki klimatyczne. Zachowanie dodatniego bilansu materii organicznej jest istotne dla zapewnienia potencjału produkcyjnego i środowiskowego gleb.

Wobec powyższego podjęto badania, których celem było zweryfikowanie hipotezy badawczej: **wielkość produkcji pulpy siarkowej pochodzącej z procesu odsiarczania biogazu uzasadnia wykorzystanie tego odpadu jako surowca w procesach produkcyjnych, aplikacja pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi umożliwia równoczesne wzbogacenie gleb w łatwo dostępną siarkę i materię organiczną oraz wywiera korzystny wpływ na wielkość i skład chemiczny plonu kukurydzy, a stworzenie granulatu z pulpy siarkowej i materiału organicznego jest technicznie możliwe.**

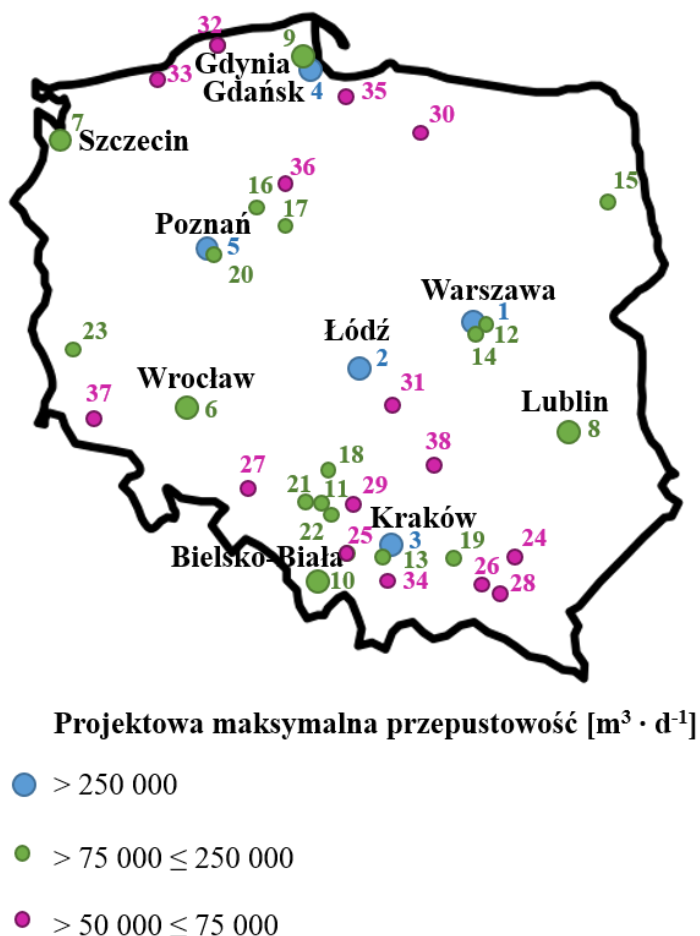
Weryfikacji hipotezy dokonano poprzez:

- określenie masy pulpy siarki pierwiastkowej otrzymywanej w procesie odsiarczania biogazu pochodzącego z fermentacji osadów ściekowych w Polsce,
- określenie dynamiki utleniania siarki zawartej w pulpie siarkowej oraz określenie wpływu aplikacji siarki (stosowanej również jako mieszaniny z materiałami organicznymi) na zakwaszenie i aktywność biologiczną gleb,
- określenie wpływu aplikacji mieszanin pulpy siarkowej i materiałów organicznych na zawartość materii organicznej w glebach,
- określenie bezpośredniego i następczego wpływu nawożenia mieszaninami pulpy siarkowej i materiałów organicznych na wielkość i skład chemiczny plonu kukurydzy oraz na chemiczne właściwości gleby,
- określenie podstawowych właściwości fizycznych granulatu wytworzonego z pulpy siarkowej i obornika.

3. Materiał i metody

3.1. Badanie ankietowe

Badanie ankietowe przeprowadzono w latach 2018-2021. Ankiety przeprowadzono wśród personelu, zlokalizowanych na terenie Polski, oczyszczalni ścieków komunalnych. Obiekty do badania wybrano metodą doboru celowego. Jako kryterium doboru obiektów do badania przyjęto średni dobowy przepływ ścieków nie mniejszy niż 50 000 m³. Badania przeprowadzono wśród jednostek ujętych w Krajowym Programie Oczyszczania Ścieków Komunalnych [Obwieszczenie 2017]. W oparciu o dostępne wykazy oczyszczalni ścieków [Master Plan... 2017, Wójtowicz 2018, Obwieszczenie 2017], do badania wytypowano 38 jednostek (Ryc. 7, Tabela 2).



Ryc. 7. Lokalizacja oczyszczalni ścieków objętych badaniem ankietowym (numeracja jednostek zgodna z wykazem podanym w Tabeli 2)

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2. Wykaz oczyszczalni ścieków objętych badaniem ankietowym

Numer obiektu	Nazwa oczyszczalni ścieków	Miejscowość	Województwo	Projektowa maksymalna	
				przepustowość oczyszczalni [m ³ · d ⁻¹]*	wydajność oczyszczalni [RLM]*
1	Zakład Oczyszczalni Ścieków Czajka Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w m.st. Warszawie S.A.	Warszawa	Mazowieckie	515 000	2 100 000
2	Grupowa Oczyszczalnia Ścieków Łódzkiej Aglomeracji Miejskiej w Łodzi Sp. z o.o.	Łódź	Łódzkie	332 000	1 026 260
3	Zakład Oczyszczania Ścieków Płaszów	Kraków	Małopolskie	328 000	780 000
4	Oczyszczalnia Ścieków Gdańsk – Wschód	Gdańsk	Pomorskie	300 000	860 000
5	Aquanet S.A. Centralna Oczyszczalnia Ścieków w Koziegłowach	Koziegłowy	Wielkopolskie	260 000	1 200 000
6	Wrocławska Oczyszczalnia Ścieków Janówek	Wrocław	Dolnośląskie	170 000	1 050 000
7	Oczyszczalnia Ścieków Pomorzany	Szczecin	Zachodniopomorskie	158 400	418 000
8	MPWiK Sp.z o.o. Oczyszczalnia Ścieków Hajdów	Lublin	Lubelskie	135 000	694 833
9	Grupowa Oczyszczalnia Ścieków Dębogórze	Dębogórze-Wybudowanie	Pomorskie	135 000	550 000
10	Oczyszczalnia Ścieków Komorowice	Bielsko-Biała	Śląskie	124 000	220 000
11	Oczyszczalnia Ścieków Klimzowice	Chorzów/Katowice	Śląskie	119 500	282 133
12	Zakład Oczyszczalni Ścieków Południe Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w m.st. Warszawie S.A.	Warszawa	Mazowieckie	112 000	580 000
13	Zakład Oczyszczania Ścieków Kujawy	Kraków	Małopolskie	111 840	373 000
14	Oczyszczalnia Ścieków Zakładu Pruszków	Pruszków	Mazowieckie	105 600	256 670
15	Oczyszczalnia Ścieków w Białymstoku	Białystok	Podlaskie	100 000*	100 000
16	Oczyszczalnia ścieków Kapuściska	Bydgoszcz	Kujawsko-pomorskie	92 000	390 063
17	Centralna Oczyszczalnia Ścieków w Toruniu	Toruń	Kujawsko-pomorskie	90 000	447 000
18	Centralna Oczyszczalnia Ścieków w Częstochowie	Częstochowa	Śląskie	88 000	313 385
19	Zakład Oczyszczalni Ścieków Tarnów	Tarnów	Małopolskie	86 400	460 800
20	Lewobrzeżna Oczyszczalnia Ścieków w Poznaniu	Poznań	Wielkopolskie	85 400	350 000

Tabela 2. Oczyszczalnie ścieków objętych badaniem ankietowym (c.d.)

Numer obiektu	Nazwa oczyszczalni ścieków	Miejscowość	Województwo	Projektowa maksymalna	
				przepustowość oczyszczalni [m ³ · d ⁻¹]*	wydajność oczyszczalni [RLM]*
21	Centralna Oczyszczalnia Ścieków w Gliwicach	Gliwice	Śląskie	84 000	310 750
22	Oczyszczalnia ścieków Dąbrówka Mała – Centrum	Katowice	Śląskie	80 000	145 300
23	Oczyszczalnia Ścieków Łącza w Zielonej Górze – Łęczycy	Łęczycy	Lubuskie	76 800	310 500
24	Oczyszczalnia Ścieków Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Rzeszowie	Rzeszów	Podkarpackie	74 000	398 000
25	Miejsko – Przemysłowa Oczyszczalnia Ścieków Sp. z o.o. w Oświęcimiu	Oświęcim	Małopolskie	73 600	213 300
26	Miejska Oczyszczalnia Ścieków w Jasle	Jasło	Podkarpackie	72 000	97 000
27	Oczyszczalnia Ścieków w Opolu	Opole	Opolskie	67 500	225 000
28	Oczyszczalnia Ścieków MPGK w Krośnie	Krosno	Podkarpackie	62 520	213 000
29	Oczyszczalnia ścieków PWiK Centrum	Dąbrowa Górnicza	Śląskie	61 000	200 000
30	Miejska Oczyszczalnia Ścieków Łyna	Olsztyn	Warmińsko-mazurskie	60 000	270 000
31	Miejska Oczyszczalnia Ścieków MZGK w Piotrkowie Trybunalskim	Piotrków Trybunalski	Łódzkie	60 000	165 660
32	Oczyszczalnia Ścieków w Słupsku	Słupsk	Pomorskie	60 000	230 000
33	Oczyszczalnia ścieków Jamno Miejskie Wodociągi i Kanalizacja Sp. z o.o.	Koszalin	Zachodniopomorskie	57 972	279 030
34	Oczyszczalnia Ścieków – Miejski Zakład Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o. o.	Myślenice	Małopolskie	55000	55 000
35	OMB Elbląg	Elbląg	Warmińsko-mazurskie	55 000	181 800
36	Oczyszczalnia Ścieków Fordon	Bydgoszcz	Kujawsko-pomorskie	53 000	261 000
37	Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Wodnik - Miejska Oczyszczalnia Ścieków	Jelenia Góra	Dolnośląskie	51 000	112 500
38	Oczyszczalnia ścieków Sitkówka	Nowiny	Świętokrzyskie	51 000	289 000

Źródło: Master Plan...2017

* projektowa średnia przepustowość oczyszczalni

Badanie ankietowe dotyczyło wielkości produkcji i kierunków zagospodarowania odpadowej pulpy siarkowej (pochodzącej z procesu odsiarczania biogazu powstającego w trakcie fermentacji metanowej osadów). Pulpa siarkowa ma w Polsce status odpadu [Odsiarczanie. Biogaz..., Gospodarowanie odpadami... 2020, Rozporządzenie 2020]. Chociaż nie może być bezpośrednio stosowana do nawożenia, można wykorzystywać ją do produkcji nawozów. Obecnie brak jest aktualnych i powszechnie dostępnych danych na temat wielkości produkcji i sposobów zagospodarowania tego odpadu w kraju. Przeprowadzone badanie ankietowe obejmowało największe oczyszczalnie ścieków zlokalizowane na terenie Polski, ponieważ założono, że to w nich skala produkcji pulpy siarkowej jest największa, a w związku z tym jej zagospodarowanie będzie uzasadnione i opłacalne.

Ankieta obejmowała 5 pytań (zamkniętych i otwartych) dotyczących technologii przetwarzania osadów ściekowych i odsiarczania biogazu powstającego w trakcie fermentacji metanowej osadów, a także ilości, właściwości i sposobu zagospodarowania odpadu siarkowego powstającego w procesie odsiarczania biogazu (Ryc. 8). Ankietę rozesłano za pośrednictwem poczty elektronicznej. Adresatami wiadomości byli pracownicy oczyszczalni ścieków właściwi do spraw przedmiotowych procesów technologicznych.

Uzyskane dane miały charakter jakościowy i ilościowy. Wyniki ilościowe opracowano statystycznie, poprzez obliczenie (dla wydzielonych trzech grup badanych oczyszczalni oraz dla wszystkich badanych obiektów) wartości średniej arytmetycznej masy wyprodukowanej pulpy siarkowej, a także odchylenia standardowego (SD) oraz wartości minimalnej i maksymalnej. Do opracowania wyników użyto programu Excel pakietu Microsoft Office 2013 (Microsoft Corporation, Redmond, WA, USA).

Mgr inż. Aneta Lisowska
 Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie
 Al. Adama Mickiewicza 21
 31-120 Kraków
 anet.lisow@gmail.com

Kraków, dn.

ANKIETA

Zwracam się z uprzejmą prośbą o udostępnienie informacji dotyczących przetwarzania osadów ściekowych powstających w (nazwa oczyszczalni ścieków) w latach 2017-2018. Proszę o odpowiedź na poniższe pytania.

1. Czy powstające w oczyszczalni ścieków osady ściekowe poddaje się fermentacji beztlenowej, wynikiem czego jest powstanie biogazu?
2. Czy powstający biogaz poddawany jest odsiarczaniu (jeśli tak, według jakiej technologii)?
3. Jaka jest masa odpadu siarkowego powstającego w ciągu roku w procesie odsiarczania biogazu?
4. Jaka jest zawartość i forma chemiczna siarki w odpadzie siarkowym powstającym w procesie odsiarczania biogazu?
5. Jak zagospodarowywany jest odpad siarkowy powstający w procesie odsiarczania biogazu?

Otrzymane informacje zostaną wykorzystane do przygotowania rozprawy doktorskiej, m.in. w celu oszacowania skali produkcji odpadu siarkowego na terenie Polski oraz alternatywnych sposobów jego wykorzystania.

Proszę o pozytywne rozpatrzenie mojej prośby.

Z wyrazami szacunku

Aneta Lisowska

Ryc. 8. Ankieta rozesłana do oczyszczalni ścieków

3.2. Doświadczenie inkubacyjne

3.2.1. Właściwości materiału glebowego

Materiał glebowy do doświadczenia inkubacyjnego pobrano jesienią 2017 roku z pól uprawnych zlokalizowanych w południowej części Polski, z głębokości 0-20 cm. Glebę bardzo lekką pobrano z terenu o współrzędnych N 50°6'48,3" E 22°40'26,9", gleba ciężka pochodziła

z terenu o współrzędnych N 49°57'27,4" E 19°9'2,7". Na podstawie składu granulometrycznego glebę bardzo lekką sklasyfikowano jako piasek luźny, natomiast glebę ciężką stanowił pył ilasty (Tabela 3).

Oznaczona przed założeniem doświadczenia wartość pH gleby bardzo lekkiej i ciężkiej wskazywała na odczyn odpowiednio kwaśny i bardzo kwaśny (Tabela 3). Obie gleby charakteryzowały się niską zawartością siarki ogółem i siarki siarczanowej, co stwierdzono na podstawie wytycznych Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa (IUNG) [Kabata-Pendias i in. 1995]. Na podstawie sześciostopniowej skali zanieczyszczeń metalami ciężkimi opracowanej przez Kabatę-Pendias i współautorów [1995], materiał glebowy oceniono jako niezanieczyszczony, charakteryzujący się naturalną zawartością chromu, miedzi, niklu, ołowiu i cynku oraz podwyższoną zawartością kadmu.

Tabela 3. Wybrane właściwości materiału glebowego przed rozpoczęciem doświadczenia inkubacyjnego

Parametr	Jednostka	Gleba bardzo lekka	Gleba ciężka	
Fracja granulometryczna o średnicy w mm	1,0-0,1	85	10	
	0,1-0,05	8	11	
	0,05-0,02	2	38	
	0,02-0,006	2	21	
	0,006-0,002	0	8	
	<0,002	3	12	
Maksymalna pojemność wodna		20,5	43,9	
pH _{H2O}	–	6,01	5,42	
pH _{KCl}		5,04	4,35	
Kwasowość hydrolityczna	mmol (+) · kg ⁻¹ s.m.	14,9	41,6	
S przyswajalna (S-SO ₄)	mg · kg ⁻¹ s.m.	3,57	10,37	
Formy ogólne	C organiczny	5,40	12,5	
	N	g · kg ⁻¹ s.m.	0,605	1,59
	S		97,6	231
	Fe		2,70 · 10 ³	7,56
	Cd		0,683	0,792
	Cr		3,86	16,8
	Cu		4,27	9,48
	Hg	mg · kg ⁻¹ s.m.	ślady	ślady
	Mn		106	396
	Ni		3,18	6,74
	Pb		7,13	25,5
	Zn		23,9	67,6

Przed rozpoczęciem doświadczenia inkubacyjnego gleby doprowadzono do stanu powietrznie suchego i przesiano (w celu usunięcia kamieni i części roślin), a następnie zwapnowano (regulacja odczynu miała na celu optymalizację warunków przemian siarki w glebach). Do gleby bardzo lekkiej i ciężkiej wprowadzono odpowiednio CaCO_3 cz.d.a. (Fluka, Buchs, Szwajcaria) i CaO cz.d.a. (POCH, Gliwice, Polska) w dawkach odpowiadających 0,75 wartości kwasowości hydrolitycznej gleb (Tabela 4). Po zabiegu wapnowania utrzymywano stałą wilgotność materiału glebowego wynoszącą 60% maksymalnej pojemności wodnej. Gleby przetrzymywano temperaturze $25 \pm 2^\circ\text{C}$. W efekcie zabiegu wapnowania, wartość pH gleby bardzo lekkiej wskazywała na odczyn lekko kwaśny, zaś gleby ciężkiej na kwaśny (Tabela 4). Po upływie 4 tygodni od wykonania zabiegu wapnowania, do gleb wprowadzono siarkę i materiały organiczne, zgodnie ze schematem doświadczenia inkubacyjnego.

Tabela 4. Dawki wapna w doświadczeniu inkubacyjnym i wartość pH materiału glebowego po wykonaniu zabiegu wapnowania

Gleba	Dawka wapna (w przeliczeniu na $\text{mg CaO} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby)	Wartość pH	
		$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	pH_{KCl}
Bardzo lekka	313	6,55	5,78
Ciężka	873	5,69	4,95

3.2.2. Schemat doświadczenia inkubacyjnego

Doświadczenie inkubacyjne prowadzono na dwóch glebach: bardzo lekkiej i ciężkiej. W ramach każdej gleby, schemat doświadczenia inkubacyjnego obejmował 9 obiektów. Każdy obiekt prowadzono w trzech powtórzeniach (Tabela 5).

Poza obiektem kontrolnym bez nawożenia, schemat doświadczenia obejmował obiekty z dwiema dawkami siarki wprowadzonej z pulpą siarkową: SI i SII (Tabele 5 i 6). Dawki siarki obliczono na podstawie zawartości siarki siarczanowej w materiale glebowym przed rozpoczęciem doświadczenia inkubacyjnego oraz kryteriów określonych przez IUNG [Kabata-Pendias i in. 1995], odnoszących się do granicznych zawartości siarki w glebach. Zgodnie z tymi kryteriami, wyróżnia się trzy stopnie naturalnej zawartości siarki w glebach (zawartość niska, średnia i wysoka). Czwarty stopień świadczy o podwyższonej antropogenicznie zawartości tego pierwiastka w glebach. Przed rozpoczęciem doświadczenia inkubacyjnego obie gleby charakteryzowały się niską zawartością siarki siarczanowej (Tabela 3). Przy założeniu, że do gleby aplikowana jest siarka siarczanowa, zwiększenie zawartości siarki przyswajalnej w glebie bardzo

lekkiej i ciężkiej o dawkę siarki I doprowadziłoby do zmiany stopnia zawartości siarczanów na odpowiednio średni i wysoki. Natomiast aplikacja siarki siarczanowej w dawce II doprowadziłaby do uzyskania zawartości podwyższonej antropogenicznie. Jako że w przeprowadzonym doświadczeniu źródłem siarki była odpadowa pulpa siarkowa zawierająca siarkę elementarną (która, aby mogła stać się dostępna, wymaga utlenienia do postaci siarczanowej), założono, że bezpośrednie zmiany zawartości siarki przyswajalnej w glebach nie będą tak znaczne, a ewentualne podwyższenie stopnia zawartości siarki siarczanowej po aplikacji materiału siarkowego będzie odłożone w czasie. Na niskie tempo utleniania siarki pierwiastkowej wskazywały też dane literaturowe [Jaggi i in. 1999, Zhou i in. 2002, Yang i in. 2010, Degryse i in. 2016, Zhao i in. 2015].

Tabela 5. Schemat doświadczenia inkubacyjnego

Dawka siarki	Symbol obiektu	Opis obiektu
–	Kontrola	Materiał glebowy kontrolny (bez dodatków)
I	SI	Materiał glebowy z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce I
	SI + O	Materiał glebowy z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce I i obornika granulowanego
	SI + OP	Materiał glebowy z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce I i osadu pofermentacyjnego
	SI + B	Materiał glebowy z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce I i biowęgla
II	SII	Materiał glebowy z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce II
	SII + O	Materiał glebowy z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce II i obornika granulowanego
	SII + OP	Materiał glebowy z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce II i osadu pofermentacyjnego
	SII + B	Materiał glebowy z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce II i biowęgla

Tabela 6. Dawki siarki wprowadzonej z pulpą siarkową w doświadczeniu inkubacyjnym

Gleba	Dawka siarki (mg S · kg ⁻¹ s.m. gleby)	
	I	II
Bardzo lekka	20	40
Ciężka	30	60

Poza aplikacją pulpy siarkowej, w schemacie doświadczenia uwzględniono zastosowanie materiałów organicznych: obornika granulowanego bydlęcego, osadu pofermentacyjnego i biowęgla. Dawki tych materiałów ustalono w oparciu o założenie, by z każdym materiałem

wprowadzić tę samą dawkę węgla ogółem. Dawki węgla przyjęto w odniesieniu do 1 hektara powierzchni (ustalono dawki 1000 kg C na 1 ha gleby lekkiej i 1500 kg C na 1 ha gleby ciężkiej, co odpowiadałoby dawkom wykorzystanego obornika zawierającym odpowiednio około 100 kg N i 150 kg N). Sposób obliczenia dawek materiałów organicznych przedstawiono w Tabeli 7. Przed aplikacją, wszystkie materiały (pulpę, obornik, osad pofermentacyjny i biowęgiel) wysuszono i rozdrobniono w celu ich równomiernego wymieszania z materiałem glebowym.

Tabela 7. Dawki materiałów organicznych w doświadczeniu inkubacyjnym

Gleba	Masa na powierzchni 1ha (Mg)	Dawka C (kg · ha ⁻¹)	Dawka C (mg · kg ⁻¹ s.m. gleby)	Materiał	Dawka materiału (mg s.m. · kg ⁻¹ s.m. gleby)
Lekka	3300*	1000	303	obornik granulowany	916
				osad pofermentacyjny	974
				biowęgiel	586
Ciężka	4350	1500	345	obornik granulowany	1043
				osad pofermentacyjny	1108
				biowęgiel	667

*masę warstwy ornej gleby na powierzchni 1 ha obliczono przyjmując, że wartość gęstości objętościowej dla gleb lekkich i ciężkich wynosi odpowiednio 1,65 kg · dm⁻³ i 1,45 kg · dm⁻³, zaś grubość warstwy ornej wynosi odpowiednio 20 cm i 30 cm

Gleby inkubowano w plastikowych pojemnikach (Ryc. 9). Do każdego pojemnika wprowadzono 280 g s.m. lub 200 g s.m. odpowiednio gleby bardzo lekkiej i ciężkiej, które wzbogacono w odpowiednie materiały (zgodnie ze schematem eksperymentu). W trakcie doświadczenia utrzymywano stałą wilgotność materiału glebowego wynoszącą 60% maksymalnej pojemności wodnej gleb. Inkubację prowadzono w temperaturze 25±2°C. Materiał glebowy do analiz pobrano w dniu wprowadzenia materiałów oraz po 15, 30, 60, 120 i 240 dniach od ich aplikacji. Próbkę materiału glebowego, po doprowadzeniu do stanu powietrznie suchego i przesianiu przez sito (1 mm), poddano oznaczeniu wartości pH, zawartości siarki siarczanowej i węgla organicznego ogółem. Oznaczenie aktywności dehydrogenaz wykonano w świeżym materiale. Oznaczenia wartości pH, zawartości siarki siarczanowej i aktywności dehydrogenaz wykonano w próbkach pobranych we wszystkich terminach, natomiast oznaczenie zawartości węgla organicznego ogółem – po zakończeniu inkubacji.



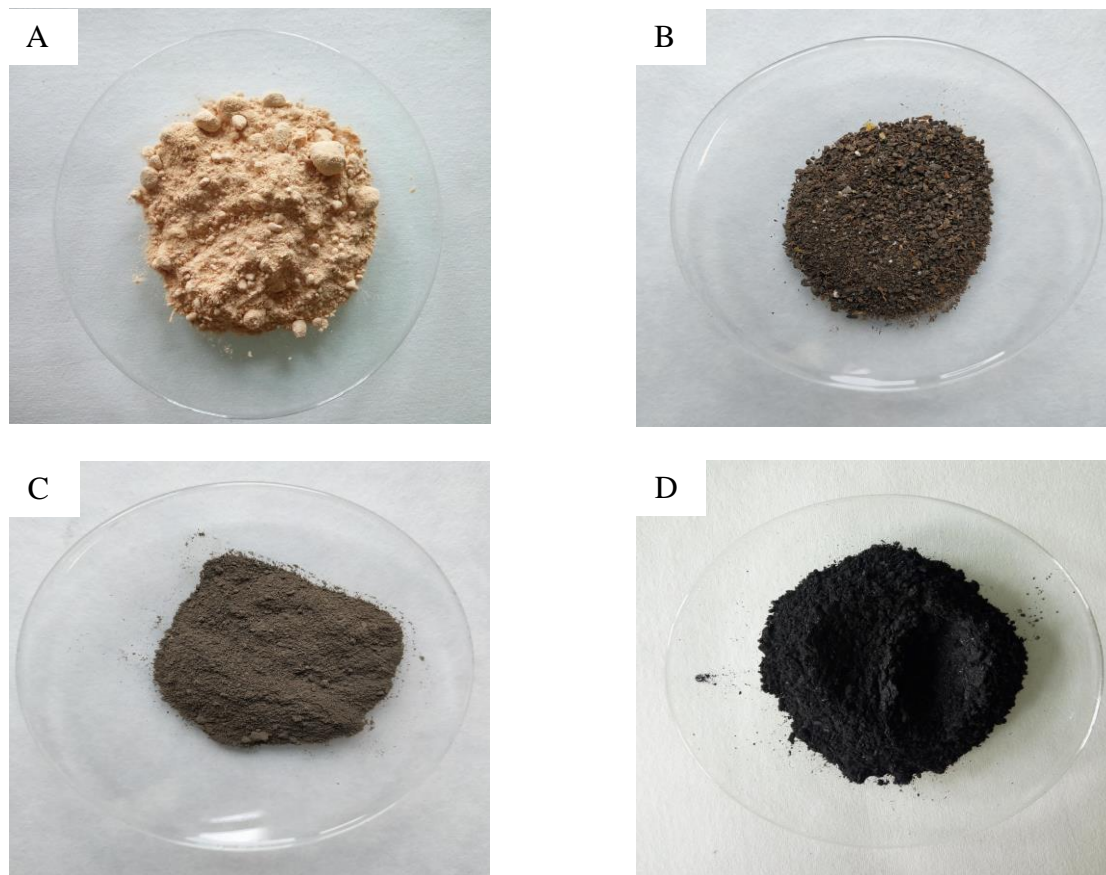
Ryc. 9. Pojemniki z materiałem glebowym w trakcie doświadczenia inkubacyjnego (fot. A. Lisowska)

3.2.3. Charakterystyka materiałów wprowadzonych do gleb

W doświadczeniu inkubacyjnym jako źródło siarki wykorzystano pulpę siarkową, a jako źródło materii organicznej: obornik granulowany bydlęcy, osad pofermentacyjny i biowęgiel. Pulpę siarkową (Ryc. 10A) i osad pofermentacyjny (Ryc. 10C) pozyskano z Oczyszczalni Ścieków „Czajka” Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Warszawie S.A. Ponadto w doświadczeniu wykorzystano komercyjnie dostępny obornik granulowany bydlęcy (Fertigo, Suchy Las) (Ryc. 10B) i biowęgiel (Fluid S.A., Sędziszów) (Ryc. 10D).

Pulpa siarkowa to odpad powstały w procesie odsiarczania biogazu (otrzymanego z fermentacji osadów ściekowych) przy użyciu metody Biosulfex® (Zespół Innowacyjny PROMIS sp. z o.o., Warszawa). Wykorzystana w doświadczeniu inkubacyjnym pulpa siarkowa zawierała ponad 86% siarki w suchej masie (Tabela 8). Materiał cechował się bladożółtym zabarwieniem (Ryc. 10A). Zgodnie informacjami uzyskanymi od wytwórcy pulpy siarkowej, stanowiła ona odpad o kodzie 06 06 99 (rodzaj „inne niewymienione odpady” w ramach podgrupy „odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania związków siarki oraz z chemicznych procesów przetwórstwa siarki i odsiarczania” i grupy „odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania produktów przemysłu chemii nieorganicznej” [Rozporządzenie 2020]). Pulpa siarkowa nie została uwzględniona w rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie procesu odzysku R10 („obróbka na powierzchni ziemi przynosząca korzyści dla rolnictwa lub poprawę stanu środowiska”) [Rozporządzenie 2015a], zatem obecnie nie można jej bezpośrednio

wykorzystywać w celu poprawy właściwości gleb. Możliwym sposobem zagospodarowania pulpy siarkowej jest jej wykorzystanie jako środka wzbogacającego inne materiały bądź nawozy w siarkę [Piskowska-Wasiak 2013].



Ryc. 10. Materiały wykorzystane w doświadczeniu inkubacyjnym: A – pulpa siarkowa, B – obornik granulowany, C – osad pofermentacyjny, D – biowęgiel (fot. A. Lisowska)

Wykorzystany w doświadczeniu obornik został wyprodukowany z przefermentowanego obornika bydlęcego, który poddano suszeniu, a następnie sprasowano do postaci peletu. Zawartość węgla i azotu ogółem w tym materiale wynosiła odpowiednio $330 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i $31,3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (Tabela 8).

Tabela 8. Wybrane właściwości materiałów wykorzystanych w doświadczeniu inkubacyjnym

Parametr	Jednostka	Pulpa siarkowa	Obornik granulowany	Osad pofermentacyjny	Biowęgiel
s.m.	%	32,3	93,7	25,1	98,7
Materia organiczna		–	652	552	954
C		20,3	330	311	516
N		4,19	31,3	35,7	4,63
Na		12,2	1,98	0,700	0,125
Mg	g · kg ⁻¹ s.m.	ślady	5,33	3,89	1,06
K		ślady	10,4	2,37	2,40
Ca		ślady	46,2	26,9	5,34
P		ślady	13,9	19,0	0,834
S		864	5,19	9,00	0,199
Fe		2,95	1,68	9,09	0,999
Cd		ślady	0,225	1,46	0,025
Cr		ślady	7,34	51,5	46,9
Cu		ślady	57,0	169	6,83
Hg		nie oznaczono	ślady	0,659	ślady
Mn	mg · kg ⁻¹ s.m.	ślady	377	337	363
Ni		ślady	4,42	24,6	26,4
Pb		ślady	1,05	22,2	0,816
Zn		ślady	266	716	42,9

Osad pofermentacyjny (produkt uboczny beztlenowej fermentacji metanowej surowych komunalnych osadów ściekowych) cechował się zbliżoną do obornika zawartością węgla i azotu ogółem (odpowiednio 311 g · kg⁻¹ s.m. i 35,7 g · kg⁻¹ s.m.) (Tabela 8). W materiale nie wykryto bakterii z rodzaju *Salmonella* i bakterii z grupy coli oraz żywych jaj pasożytów jelitowych. Osad pofermentacyjny stanowił odpad o kodzie 19 08 05 (rodzaj “ustabilizowane komunalne osady ściekowe” w ramach podgrupy „odpady z oczyszczalni ścieków nieujęte w innych grupach” i grupy „odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów, z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych” [Rozporządzenie 2020]). Przy zachowaniu określonych warunków, dopuszcza się wykorzystanie osadu pofermentacyjnego w rolnictwie, przy czym działanie to nie może doprowadzić do pogorszenia jakości gleby oraz wód podziemnych i powierzchniowych, a ustalenie jego dawki musi być zgodne z zasadami dobrej praktyki rolniczej. Czynnikiem determinującym możliwość wprowadzenia osadu

pofermentacyjnego do gleby są zawartość metali ciężkich, obecność chorobotwórczych bakterii i jaj pasożytów jelitowych. Przed wprowadzeniem tego materiału do gleby, należy oznaczyć jej wartość pH oraz zawartość metali ciężkich. Istnieje także możliwość zagospodarowania osadu pofermentacyjnego w procesie odzysku R10 (obróbka na powierzchni ziemi przynosząca korzyści dla rolnictwa lub poprawę stanu środowiska) [Ustawa 2012, Rozporządzenie 2015a, Rozporządzenie 2015b]. Ponadto, zgodnie z ustawą o nawozach i nawożeniu [Ustawa 2007] oraz przepisami wykonawczymi do tej ustawy, osad pofermentacyjny może uzyskać status nawozu organicznego i zostać wprowadzony do obrotu, po uzyskaniu pozytywnej decyzji ministra właściwego do spraw rolnictwa.

Biowęgiel stanowił surowiec powstały w procesie beztlenowego uwęglania biomasy roślinnej, tzw. pirolizy, w wyniku czego zawarty w niej węgiel został związany w formie stabilnej struktury. Materiał ten, barwy czarnej, cechował się wysoką zawartością węgla ogółem $516 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. (Tabela 8).

Zawartość metali ciężkich w materiałach wykorzystanych w doświadczeniu (pulpa siarkowa, obornik granulowany, osad pofermentacyjny, biowęgiel) nie przekraczała dopuszczalnej zawartości zanieczyszczeń w nawozach i materiałach przeznaczonych do nawożenia (Tabela 8) [Rozporządzenie 2008, Rozporządzenie 2015b]. Właściwości materiału glebowego (zawartość metali ciężkich i wartość pH) nie wykluczały możliwości aplikacji osadu pofermentacyjnego [Rozporządzenie 2015b].

3.2.4. Metodyka oznaczeń laboratoryjnych i statystyczna analiza wyników

Wartość pH materiału glebowego określono metodą potencjometryczną w zawiesinie materiału glebowego w roztworze KCl cz.d.a. o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Chempur, Piekary Śląskie, Polska) (m/v 1:2,5), przy użyciu urządzenia wielofunkcyjnego CPC-502 (Elmetron) [Ostrowska i in. 1991]. Średnią wartość pH materiału glebowego obliczono ze wzoru: $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, po wcześniejszym przeliczeniu wartości pH otrzymanych dla powtórzeń na stężenia jonów wodorowych $[\text{H}^+]$ i wyznaczeniu średniego arytmetycznego stężenia tych jonów. Uzyskaną wartość przeliczono na wartość pH.

Zawartość siarki przyswajalnej (siarczanowej, S-SO₄) oznaczono po ekstrakcji próbek roztworem CH₃COOH cz.d.a. (Chempur, Piekary Śląskie, Polska) o stężeniu $0,03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (1:10 m/v, 30 min, 40 obr · min⁻¹) [Ostrowska i in. 1991]. Ilościowego pomiaru zawartości siarki

dokonano za pomocą metody optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES), wykorzystując aparat Optima 7300 DV (Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA). Długości fal, przy których oznaczono zawartość siarki (i innych pierwiastków analizowanych w ramach przeprowadzonych badań) oraz wartości granicy oznaczalności dla metody ICP-OES podano w Tabeli 9.

Tabela 9. Długości fal i wartości granicy oznaczalności dla metody ICP-OES

Pierwiastek	Długość fali (nm)	Granica oznaczalności (mg · dm ⁻³)
P	213,617	0,076
K	766,490	0,048
Ca	317,933	0,0100
Mg	285,213	0,0016
Na	589,592	0,069
S	181,975	0,031
Fe	238,204	0,0046
Mn	257,610	0,0014
Zn	206,200	0,0059
Cu	327,393	0,0097
Cr	267,716	0,0071
Ni	231,604	0,015
Pb	220,353	0,042
Cd	228,802	0,0027

Zawartość węgla organicznego ogółem oznaczono metodą Tiurina, opierającą się na utlenieniu związków organicznych w środowisku kwaśnym [Ostrowska i in. 1991].

Aktywność dehydrogenaz (DHA) określono przez przekształcenie bezbarwnego, rozpuszczalnego w wodzie chlorku 2,3,5-trifenyloctazoliowego (TTC) w nierozpuszczalny w wodzie 1,3,5-trifenyloformazan (TPF) (Thalman 1968). Materiał glebowy inkubowano z 1,0% TTC cz.d.a. (EUROCHEM BGD, Tarnów, Polska), przygotowanym w buforze chlorowodoru tris(hydroksymetylo)aminometanu (TRIS-HCl). Po inkubacji (1:1 m/v, 96 h, 30°C) uzyskany TPF wyekstrahowano alkoholem metylowym (Chempur, Piekary Śląskie, Polska) i oznaczono ilościowo metodą kolorymetryczną przy długości fali 485 nm na spektrofotometrze UV/Vis DU 640.

W celu oznaczenia właściwości materiału glebowego, pulpy siarkowej, obornika granulowanego, osadu pofermentacyjnego i biowęgla przed rozpoczęciem doświadczenia

inkubacyjnego, przeprowadzono dodatkowe analizy. Skład granulometryczny materiału glebowego oznaczono metodą areometryczną Bouyoucosa-Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego [Ostrowska i in. 1991]. Wybrano tę metodę, ponieważ do jej wyników jest dostosowana metoda wyceny zasobności gleb w siarkę. Wartość pH materiału glebowego określono metodą potencjometryczną w zawiesinie materiału glebowego w wodzie destylowanej (m/v 1:2,5), przy użyciu urządzenia wielofunkcyjnego CPC-502 (Elmetron) [Ostrowska i in. 1991]. Kwasowość hydrolityczną materiału glebowego oznaczono metodą Kappena [Ostrowska i in. 1991]. Maksymalną pojemność wodną materiału glebowego określono metodą wagową, poprzez pomiar różnicy masy próbki w stanie suchym i po nawilżeniu wodą (wskutek oddziaływania sił kapilarnych). Zawartość azotu ogółem w glebie i wprowadzonych do niej materiałach, a także zawartość węgla ogółem w materiałach wprowadzonych do gleby, oznaczono na aparacie vario MAX cube CNS analyzer (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Niemcy). Oznaczenie obejmowało wysokotemperaturowe spalanie materiału z katalitycznym dopaleniem, oczyszczenie gazowych produktów spalania, ich rozdzielanie i sekwencyjną detekcję sygnałów w detektorze przewodności cieplnej [Operating instructions... 2013]. Zawartość siarki ogółem w materiale glebowym oznaczono po związaniu siarki z roztworem azotanu(V) magnezu $Mg(NO_3)_2$ cz.d.a. (Merck KGaA, Darmstadt, Niemcy), spalaniu w piecu muflowym (12 h, 450°C) i rozpuszczeniu pozostałości w roztworze kwasu HNO_3 cz.d.a. (POCH, Gliwice, Polska) [Ostrowska i in. 1991]. Zawartość siarki ogółem w oborniku granulowanym, osadzie pofermentacyjnym i biowęgla oznaczono po utlenieniu materiału w stężonym kwasie HNO_3 (POCH, Gliwice, Polska), związaniu siarki z roztworem $Mg(NO_3)_2$ cz.d.a. (Merck KGaA, Darmstadt, Niemcy), spalaniu w piecu muflowym (2h, 300°C potem 3h, 450°C) i rozpuszczeniu pozostałości w roztworze kwasu HNO_3 cz.d.a. (POCH, Gliwice, Polska) [Ostrowska i in. 1991]. Zawartość ogółem pozostałych makroelementów (P, K, Ca, Mg, Na) i pierwiastków śladowych (Fe, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Mn, Cr) oznaczono po spalaniu materiału w piecu muflowym (8 h, 450°C), odparowaniu z mieszaniną stężonych kwasów HNO_3 (POCH, Gliwice, Polska) i $HClO_4$ cz.d.a. (EUROCHEM BGD, Tarnów, Polska), a następnie rozpuszczeniu pozostałości w roztworze HCl cz.d.a. (Chempur, Piekary Śląskie, Polska) [Ostrowska i in. 1991]. Zawartość ogółem siarki, pozostałych makroelementów i pierwiastków śladowych w pulpie siarkowej oznaczono po rozтворzeniu w mieszaninie stężonych kwasów HCl cz.d.a. (Chempur, Piekary Śląskie, Polska) i HNO_3 cz.d.a. (POCH, Gliwice, Polska) (3:1 v/v)

[PN-EN 16964:2018-03]. Zawartość pierwiastków we wszystkich uzyskanych roztworach oznaczono metodą ICP-OES. Zawartość rtęci ogółem w materiale glebowym, oborniku granulowanym, osadzie pofermentacyjnym i biowęgłu oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej na aparacie AMA-254 (Altec, Praga, Czechy.). Suchą masę pulpy siarkowej, obornika granulowanego, osadu pofermentacyjnego i biowęgla oznaczono metodą wagową, z różnicy masy próbki przed i po suszeniu (24 h, 105°C) [Ostrowska i in. 1991]. Zawartość substancji organicznej w oborniku granulowanym, osadzie pofermentacyjnym i biowęgłu oznaczono metodą wagową, poprzez pomiar ilości strat prażenia (4 h, 500°C) [Baran i Turski 1996]. Analizy mikrobiologiczne osadu pofermentacyjnego przeprowadzono w Katedrze Mikrobiologii Uniwersytetu Rolniczego (obecnie Katedra Mikrobiologii i Biomonitoringu). Oznaczenie liczebności bakterii z rodzaju *Salmonella* i bakterii grupy coli w osadzie pofermentacyjnym przeprowadzono metodą posiewu wgłębnego seryjnych rozcieńczeń badanych próbek. Wykorzystano podłoża wybiórcze (BioMaxima, Lublin, Polska), tj. agar SS do izolacji pałeczek *Salmonella*, agar Endo oraz agar EMB do izolacji pałeczek z grupy coli. Próbkę inkubowano w cieplarni (Pol-Eko-Aparatura, Wodzisław Śląski, Polska), utrzymując temperaturę 36 +/- 1°C przez okres 24-48 godzin. Po tym czasie dokonano odczytu wyników. Żywe jaja pasożytów jelitowych oznaczono metodą mikroskopową.

Przeprowadzając poszczególne analizy, do serii analitycznych włączono certyfikowany materiał referencyjny oraz wewnętrzne laboratoryjne próby kontrolne. Wyniki analiz glebowego materiału certyfikowanego NCS ZC73002 przedstawiono w Tabeli 10. Przedstawione wyniki dla materiału referencyjnego stanowią średnią z 4 powtórzeń analitycznych. Akceptowalna różnica pomiędzy wynikami z poszczególnych powtórzeń wynosiła 10%.

Tabela 10. Wyniki analiz glebowego materiału certyfikowanego NCS ZC73002

Parametr	Zawartość w materiale certyfikowanym (g · kg ⁻¹)	Uzyskany wynik (g · kg ⁻¹)	Odzysk (%)
C organiczny	10,7	10,3	96

Wyniki uzyskane w ramach doświadczenia inkubacyjnego opracowano statystycznie, podając wartości średniej arytmetycznej i odchylenia standardowego (SD). Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej, przeprowadzając jednoczynnikową analizę wariancji dla układu z powtarzanymi pomiarami (czynnik jakościowy: obiekt; czynnik powtarzanych pomiarów: termin

analizy; liczba poziomów czynnika powtarzanych pomiarów: 6). Istotność zróżnicowania wartości średnich określono przy użyciu testu Duncana, przy poziomie istotności $\alpha \leq 0,05$. Do statystycznego opracowania wyników wykorzystano program Dell Statistica, wersję 13 (Dell Inc., Tulsa, OH, USA). Graficzne opracowanie danych wykonano przy użyciu programu Excel pakietu Microsoft Office 2013 (Microsoft Corporation, Redmond, WA, USA).

3.3. Doświadczenie polowe

3.3.1. Warunki glebowe i klimatyczne

Doświadczenie polowe założono na glebie o składzie granulometrycznym piasku gliniastego lekkiego (Tabela 11). Oznaczona przed założeniem doświadczenia wartość pH gleby wskazywała na odczyn kwaśny. Gleba charakteryzowała się niską zawartością siarki ogółem i siarki siarczanowej, co stwierdzono na podstawie wytycznych Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa [Kabata-Pendias i in. 1995]. Na podstawie sześciostopniowej skali zanieczyszczeń metalami ciężkimi opracowanej przez Kabatę-Pendias i współautorów [1995], glebę oceniono jako niezanieczyszczoną, charakteryzującą się naturalną zawartością chromu, miedzi, niklu i cynku oraz podwyższoną zawartością kadmu i ołowiu.

Suma i rozkład opadów atmosferycznych w okresie wegetacji kukurydzy w I i II roku prowadzenia doświadczenia polowego były zróżnicowane (Tabela 12). W I roku prowadzenia doświadczenia, w okresie wiosennym (kwiecień, maj, czerwiec) sumy opadów atmosferycznych były znacznie mniejsze od stwierdzonych dla wielolecia 1971-2000 (odpowiednio o 79,6%, 41,6%, 24,8%). Natomiast w kolejnych miesiącach (lipcu, sierpniu i wrześniu) opady były odpowiednio o 37,9%, 22,1% i 17,5% większe niż suma opadów przypadająca na okres wieloletni. Najmniejszą sumę opadów odnotowano w kwietniu i maju, zaś największą w lipcu. W II roku prowadzenia doświadczenia polowego, w czerwcu i lipcu sumy opadów były odpowiednio o 67% i 54,4% mniejsze od sum z wielolecia. W pozostałych miesiącach wegetacji kukurydzy odnotowana suma opadów była większa (o 16,7-52,9%) w porównaniu do okresu wieloletniego; największe opady odnotowano w maju. Dla całego okresu wegetacji kukurydzy, suma opadów była zbliżona do sumy z wielolecia (I rok) lub większa od niej (II rok).

Tabela 11. Wybrane właściwości gleby przed rozpoczęciem doświadczenia

Parametr	Jednostka	Wartość	
Fracja granulometryczna o średnicy w mm	1,0-0,1	79	
	0,1-0,05	5	
	0,05-0,02	5	
	0,02-0,006	6	
	0,006-0,002	1	
	<0,002	4	
pH _{H2O}	–	5,95	
pH _{KCl}		4,87	
Kwasowość hydrolityczna	mmol (+) · kg ⁻¹ s.m.	14,3	
S przyswajalna (S-SO ₄)		5,53	
P przyswajalny	mg · kg ⁻¹ s.m.	166	
K przyswajalny		148	
Formy ogólne	C organiczny	g · kg ⁻¹ s.m.	6,08
	N		0,75
	S		81,7
	Fe		3,95 · 10 ³
	Cd		0,429
	Cr		6,45
	Cu		4,79
	Hg	mg · kg ⁻¹ s.m.	0,0296
	Mn		155
	Ni		5,20
	Pb		21,6
	Zn		45,4

Średnia temperatura powietrza w I i II roku prowadzenia doświadczenia polowego była zbliżona, wynosiła odpowiednio 18,2°C i 17,0°C (Tabela 12). Zróżnicowane warunki termiczne odnotowano dla pierwszych trzech miesięcy wegetacji kukurydzy (w I roku w kwietniu i maju temperatura większa o 4°C i 4,6°C, a w czerwcu mniejsza o 3,2°C, w porównaniu do II roku prowadzenia doświadczenia). W obu latach badań średnia temperatura powietrza w okresie wegetacji kukurydzy była większa (o 3,8°C w I roku i o 2,6°C w II roku) od średniej dla wielolecia, podobnie jak temperatura w poszczególnych miesiącach (większa o 1,7-6,6°C – z wyjątkiem maja 2019 r.).

Tabela 12. Sumy opadów atmosferycznych oraz średnie temperatury powietrza w okresie wegetacji kukurydzy na tle wielolecia 1971-2000

Parametr	Rok	Miesiąc						
		IV	V	VI	VII	VIII	IX	V-IX
Suma opadów [mm]	I rok (2018)*	10,2	43,2	70,7	130,4	97,6	72,7	424,8
	II rok (2019)*	85,2	157,2	31,0	36,9	91,4	74,0	475,7
	Wielolecie 1971-2000**	50	74	94	81	76	60	435
Temperatura [°C]	I rok (2018)*	14,5	17,7	19,6	20,4	20,9	15,9	18,2
	II rok (2019)*	10,5	13,1	22,8	20,1	20,8	14,9	17,0
	Wielolecie 1971-2000	8,0	13,4	16,2	17,8	17,5	13,2	14,4

* Źródło: Dane publiczne IMGW-PIB (dane dla stacji „Kraków – obserwatorium”)

** Źródło: Dekadowy Biuletyn Agrometeorologiczny 2001-2002, Biuletyn Państwowej Służby Hydrologiczno-Meteorologicznej 2003-2007

Dostępność wody i warunki termiczne to kluczowe czynniki determinujące wzrost i rozwój kukurydzy [Kenny i Harrison 1992]. Według Dubasa [1981], średnia temperatura powietrza (w okresie od maja do września) zapewniająca prawidłowy rozwój kukurydzy powinna wynosić około 15°C. W I roku badań średnia temperatura powietrza w poszczególnych miesiącach wegetacji kukurydzy był optymalna dla jej rozwoju i mieściła się w przedziale 14,5-20,9°C (Tabela 12). W II roku badań, średnia temperatura w maju była mniejsza od podanej wartości (13,1°C), natomiast w pozostałych miesiącach wegetacji roślin mieściła się w przedziale 14,9-22,8°C. Podsumowując, warunki termiczne w okresie wegetacji kukurydzy były korzystne. Jednakże dla uzyskania wysokich plonów tej rośliny istotne są także warunki wilgotnościowe. Wysoka temperatura powietrza w połączeniu z niedostatecznym zaopatrzeniem w wodę prowadzi do wystąpienia stresu wodnego, którego nasilenie zwiększa się wraz z przedłużającym się okresem deficytu wody. Według Dubasa [1981], przy założeniu odpowiedniego rozkładu, opady wynoszące 300 mm w okresie wegetacji są wystarczające, by pokryć zapotrzebowanie kukurydzy na wodę. Natomiast jak podaje Breś i in. [2007], prawidłowy rozwój tej rośliny zapewniają opady wynoszące 200 mm. Pozostałą część wody kukurydza pobiera z wód gruntowych, zapasów zmagazynowanych w glebie oraz powietrza. W okresie prowadzenia badań suma opadów w okresie wegetacji kukurydzy była większa niż podane wartości (w I i II roku odpowiednio 424,8 mm i 475,7 mm). Jednakże, zarówno w I, jak i w II roku badań, rozkład opadów był nierównomierny,

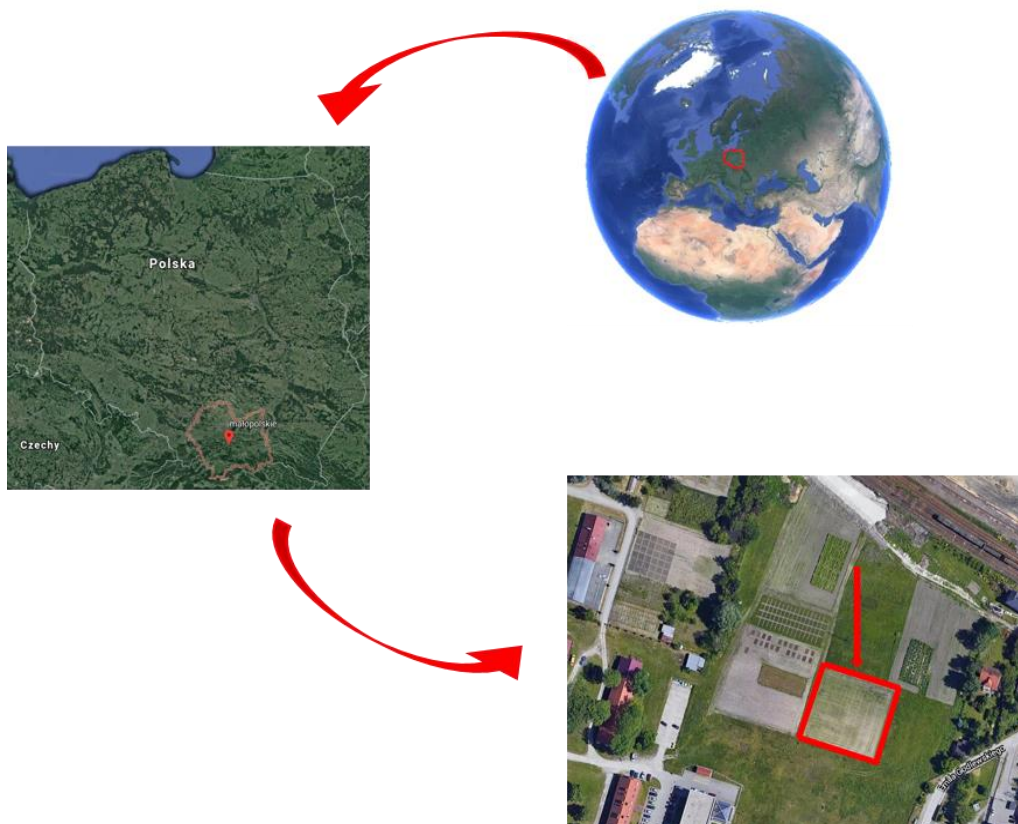
co w połączeniu z wysoką średnią temperaturą powietrza w poszczególnych miesiącach nie wpływało korzystnie na sytuację hydrologiczną roślin. Nieregularny rozkład opadów w czasie wegetacji kukurydzy obniża jej potencjał plonowania. Okres krytyczny w zaopatrzeniu tej rośliny w wodę trwa około 40 dni. Rozpoczyna się 25 dni przed kwitnieniem, a kończy 15 dni po kwitnieniu [Michalski i in. 1995]. Jak podaje Michalski [2019], suma opadów w tym okresie powinna wynosić minimum 100 mm, natomiast w przypadku wystąpienia wysokich temperatur, opady deszczu zapewniające warunki optymalne dla rozwoju kukurydzy powinny wynosić w lipcu i sierpniu odpowiednio 100 mm i 80 mm. Odnotowane w lipcu i sierpniu w I roku badań opady atmosferyczne były większe od tych wartości (odpowiednio 130,4 mm i 97,6 mm). Natomiast w II roku badań w okresie krytycznym opady atmosferyczne w lipcu były mniejsze (36,9 mm), zaś w sierpniu większe (91,4 mm) od podanych wartości. Stres suszy w tym okresie prowadzi do obniżenia wielkości plonu o 3-8% dziennie [Majewski 2007 na podstawie Rhoads i Bennett [1990] i Shaw [1988]]. Efekty niedoboru wody są spotęgowane na stanowiskach słabszych, gdyż gleby bardzo lekkie i lekkie gromadzą w profilu glebowym do 1 m maksymalnie odpowiednio do 140 mm i 210 mm wody [Pikuła 2014].

3.3.2. Schemat doświadczenia polowego

Pole doświadczalne N 50°5'1,9" E 19°51'16,0" zlokalizowane było na terenie Stacji Doświadczalnej Uniwersytetu Rolniczego położonej w Krakowie-Mydlnikach (Ryc. 11). Doświadczenie realizowano w latach 2018-2019.

Zarówno w I, jak i w II roku doświadczenie prowadzono w układzie losowanych bloków. Powierzchnia pola doświadczalnego wynosiła 962 m² (Ryc. 12).

W I roku (2018 r.) prowadzenia doświadczenia wyodrębniono 5 obiektów, każdy prowadzono w 4 powtórzeniach, otrzymując łącznie 20 poletek doświadczalnych. Powierzchnia jednego poletka (powtórzenia) wynosiła 20 m² (4 m x 5 m); poszczególne poletka oddzielono pasami ochronnymi o szerokości 2 m. W I roku doświadczenia schemat doświadczenia obejmował: obiekt kontrolny bez nawożenia (Kontrola), obiekt z nawożeniem pulpą siarkową (S) oraz obiekty z nawożeniem pulpą siarkową w połączeniu z materiałami organicznymi (obornikiem granulowanym bydlęcym, kompostem z odpadów zielonych i biowęgłem – odpowiednio obiekty: S + O, S + K, S + B) (Tabela 13). Do gleby wszystkich obiektów z nawożeniem wprowadzono także azot, fosfor i potas (w formie nawozów mineralnych).



Ryc. 11. Położenie pola doświadczalnego

Źródło: www.google.com/maps/@50.0839972,19.854677,299m/data=!3m1!1e3?hl=pl-PL



Ryc. 12. Pole doświadczalne po wydzieleniu poletek i wprowadzeniu materiałów
(fot. A. Lisowska)

Tabela 13. Obiekty nawozowe w doświadczeniu polowym

Symbol obiektu	Opis nawożenia
Kontrola	Brak nawożenia (kontrola)
S	Nawożenie pulpą siarkową
S + O	Nawożenie pulpą siarkową i obornikiem granulowanym
S + K	Nawożenie pulpą siarkową i kompostem z odpadów zielonych
S + B	Nawożenie pulpą siarkową i biowęgłem

W II roku (2019 r.) doświadczenie kontynuowano celem oceny dwóch strategii nawożenia. Pierwsza z nich zakładała ponowne zastosowanie materiałów i nawozów wprowadzonych w I roku badań, natomiast druga – wyłącznie nawożenie mineralne NPK, w celu określenia następczego działania materiałów wykorzystanych w I roku badań. Dlatego w II roku prowadzenia doświadczenia każde z poletek podzielono na pół. Powierzchnia jednego poletka wynosiła 10 m² (4 m x 2,5 m). W II roku doświadczenia w dalszym ciągu jako obiekt odniesienia dla zastosowanego nawożenia wykorzystano obiekt kontrolny (Kontrola) – glebę nienawożoną (Tabela 13).

W obu latach badań rośliną testową była kukurydza *Zea mays L.* odmiany San, pochodząca z hodowli HR Smolice, z przeznaczeniem na kiszonkę. Odmiana San to średnio wczesny mieszańiec trójliniowy (FAO 240), który wpisano do krajowego rejestru w 1999 r. Kukurydza to roślina o wzrastającym znaczeniu gospodarczym w Polsce, o czym świadczy zwiększający się areał uprawy tej rośliny. Pod względem wielkości produkcji na świecie, znajduje się wśród trzech najczęściej uprawianych zbóż, obok pszenicy i ryżu. To roślina wszechstronnie użytkowana, uprawiana z przeznaczeniem na ziarno lub kiszonkę.

Dawki składników pokarmowych w doświadczeniu polowym ustalono w oparciu o wymagania pokarmowe kukurydzy oraz zasobność gleby (Tabela 14). W I roku doświadczenia pierwszą dawkę azotu wprowadzono do gleby w formie materiałów organicznych (obiekty S + O, S + K, S + B). Dawki tych materiałów ustalono w oparciu o założenie, by z każdym materiałem wprowadzić tę samą dawkę węgla ogółem (Tabela 15). Dawkę węgla przyjęto w odniesieniu do 1 hektara powierzchni. Ustalono dawkę 1000 kg C na 1 ha, co odpowiadałoby dawce wykorzystanego obornika zawierającego 95 kg N. Ponadto zastosowano nawożenie mineralne (użyto saletry amonowej, 34% N), aby wyrównać dawkę azotu do największej wprowadzonej z jednym z materiałów organicznych, czyli z obornikiem (obiekty S, S + K, S + B). Nawożenie azotowe uzupełniono pogłównie, stosując mocznik (46% N). Pulpę siarkową

wprowadzono przedsięwzięcie. Fosfor i potas wprowadzono przedsięwzięcie – częściowo z materiałami organicznymi, dawki składników uzupełniono odpowiednio superfosfatem wzbogaconym (40% P₂O₅) i solą potasową (60% K₂O). Jak zaznaczono powyżej, w II roku doświadczenia analizowano dwie strategie nawożenia. W ramach pierwszej ponownie zastosowano materiały i nawozy wprowadzone w I roku badań (w takich dawkach, jak zastosowane w I roku). W ramach drugiej strategii zastosowano wyłącznie nawożenie mineralne NPK (również w takich dawkach i terminach, jak w I roku).

Tabela 14. Dawki składników pokarmowych w I i II roku prowadzenia doświadczenia polowego

Składnik pokarmowy	I rok	II rok	
		Coroczne stosowanie siarki i materiałów organicznych	Działanie następcze siarki i materiałów organicznych
		(kg · ha ⁻¹)	
N ₁ +N ₂	95 + 60	95 + 60	95 + 60
P/P ₂ O ₅	42/96	42/96	42/96
K/K ₂ O	70,5/85	70,5/85	70,5/85
S*	50	50	0

*dawka siarki wprowadzona z pulpą siarkową

Tabela 15. Dawki materiałów organicznych w doświadczeniu polowym

Materiał	I rok	II rok	
		Coroczne stosowanie siarki i materiałów organicznych	Działanie następcze siarki i materiałów organicznych
		(Mg · ha ⁻¹)	
Obornik granulowany	3,23	3,23	0
Kompost z odpadów zielonych	7,28	11,0	0
Biowęgiel	1,96	1,96	0

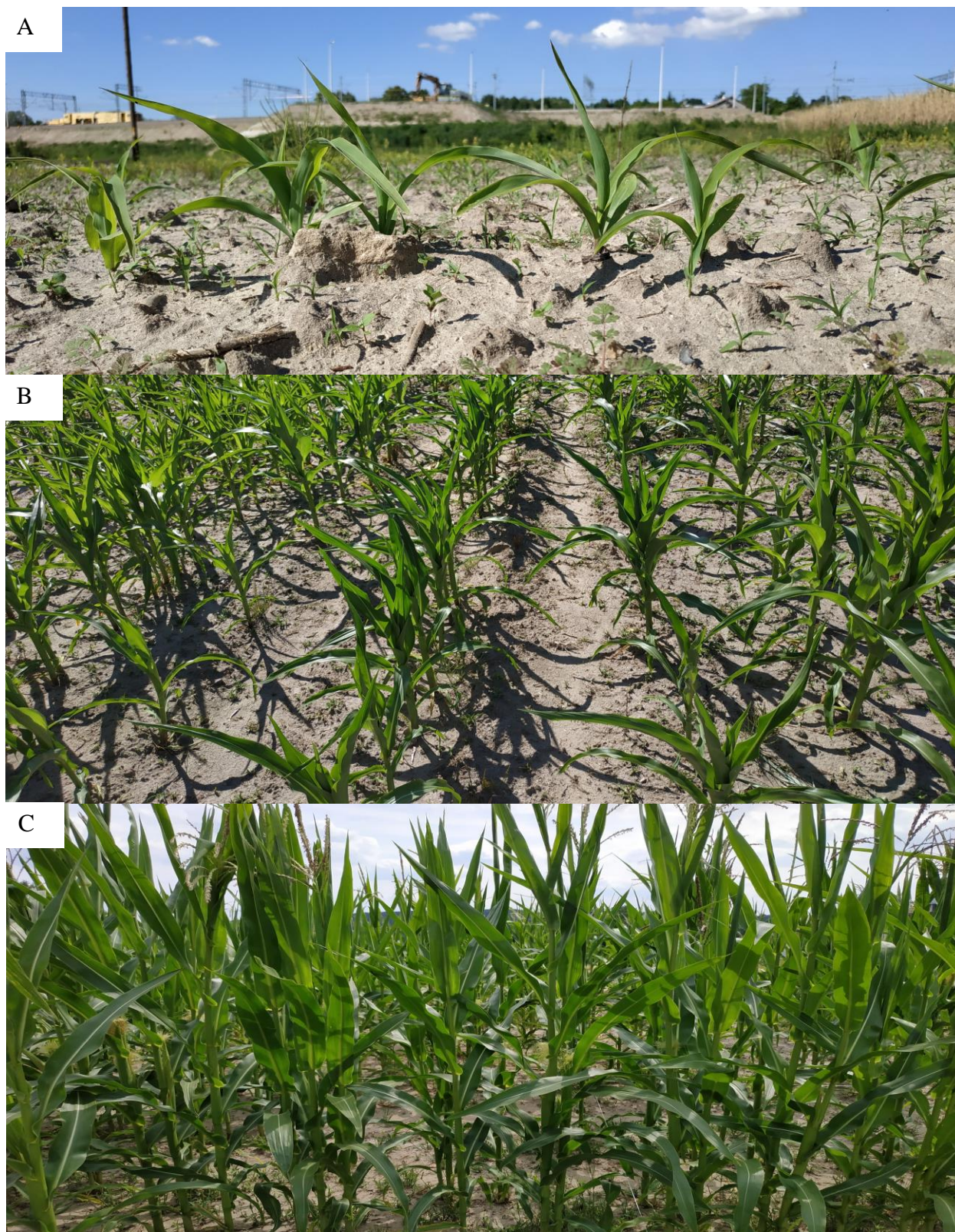
W pierwszym roku prowadzenia doświadczenia, w celu właściwego wymieszania wprowadzonych nawozów i materiałów (18.04.2018 r.) z glebą oraz przygotowania stanowiska do wysiania ziarna rośliny testowej, wykorzystano agregat uprawowy (05.04.2018 r.) i glebogryzarkę (18.04.2018 r.). Ziarno kukurydzy wysiano 27 kwietnia 2018 r. Wykorzystano siewnik mechaniczny, gęstość siewu wynosiła 10 nasion · m² (norma siewu 36 kg · ha⁻¹), przy rozstawie rzędów 0,5 m. Rośliny podczas wegetacji chroniono preparatem chwastobójczym.

W fazie 2-6 liścia zastosowano oprysk Maister Power 42,5 OD w dwóch dawkach po $0,75 \text{ l} \cdot \text{ha}^{-1}$. Zbiór roślin przeprowadzono 3 września 2018 r.

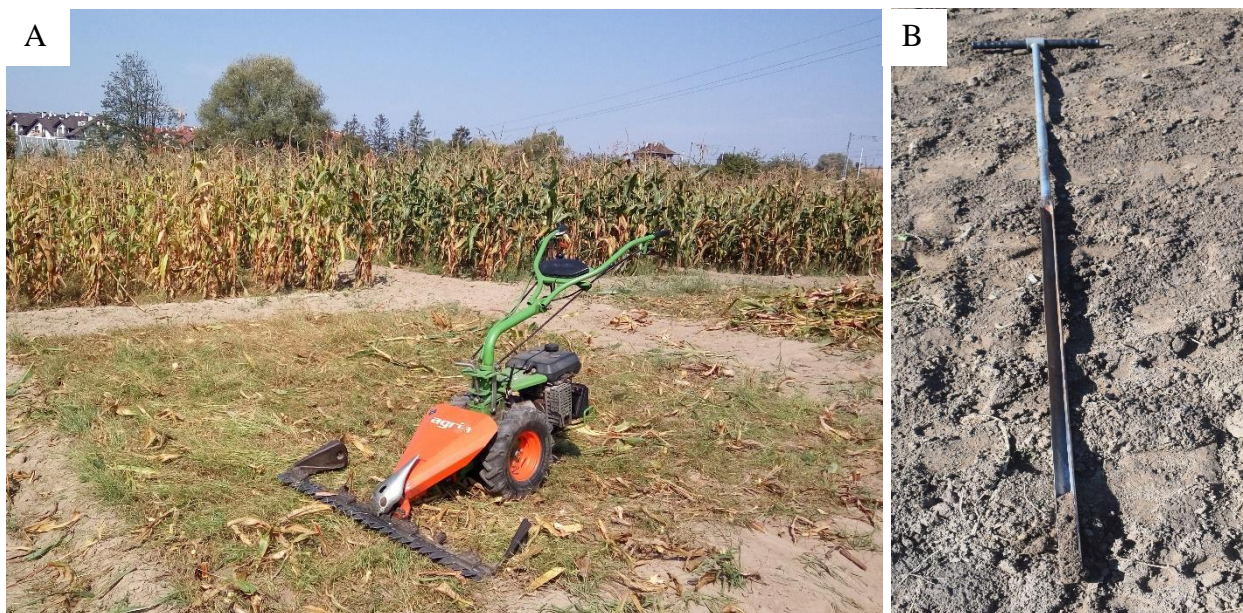
Jesienią (21.09.2018 r.) wykonano orkę zimową. Celem optymalizacji warunków wzrostu kukurydzy i przemian siarki w glebie, wykonano zabieg wapnowania. Wykorzystano Wapniak Kornicki zawierający powyżej 90% CaCO_3 , w dawce $1,5 \text{ Mg CaO} \cdot \text{ha}^{-1}$. Wiosną, po aplikacji wybranych materiałów organicznych i/lub nawozów mineralnych (10.04.2019 r.), w celu ich właściwego wymieszania i spulchnienia gleby, wykonano zabieg agregatem uprawowym (12.04.2019 r.). Ziarno kukurydzy wysiano 10 maja 2019 r., przy zachowaniu takich samych warunków jak w roku poprzednim. Uprawę chroniono przed zachwaszczeniem aplikując (w fazie 2-6 liścia) taki sam preparat, w tej samej dawce jak w roku poprzednim. Zbiór roślin przeprowadzono 5 września 2019 r. Na rycinie 13 przedstawiono rozwój kukurydzy w okresie wegetacji.

W I i II roku prowadzenia doświadczenia zbioru roślin dokonano z powierzchni odpowiednio 4 i $2,5 \text{ m}^2$, w fazie woskowej dojrzałości ziarna (Ryc. 14A). Bezpośrednio po zbiorze określono wielkość plonu świeżej masy części nadziemnych kukurydzy oraz plonu świeżej masy kolb z liśćmi okrywowymi. Następnie w sposób reprezentatywny pobrano próbki materiału roślinnego przeznaczone do analiz laboratoryjnych. Materiał wysuszono w temperaturze 70°C , po czym oznaczono w nim zawartość suchej masy. Wysuszony materiał zmielono, a w otrzymanych próbkach oznaczono zawartość azotu ogółem i siarki ogółem.

W obu latach prowadzenia doświadczenia po zbiorze rośliny testowej pobrano, w sposób reprezentatywny, materiał glebowy. Próbkę pobrano z warstwy 0-20 cm, wykorzystując łaskę Egnera (Ryc. 14B). Przygotowanie próbek gleby do analiz laboratoryjnych obejmowało ich doprowadzenie do stanu powietrznie suchego i przesianie przez sito o średnicy oczek 1 mm. W zebranym materiale oznaczono wartość pH, zawartości siarki ogółem i siarki siarczanowej oraz węgla organicznego ogółem.



Ryc. 13. Rozwój kukurydzy w okresie wegetacyjnym: A – rozwój liści, B – rozwój źdźbła (wydłużanie pędu), C – kwitnienie, zapłodnienie (fot. A. Lisowska)

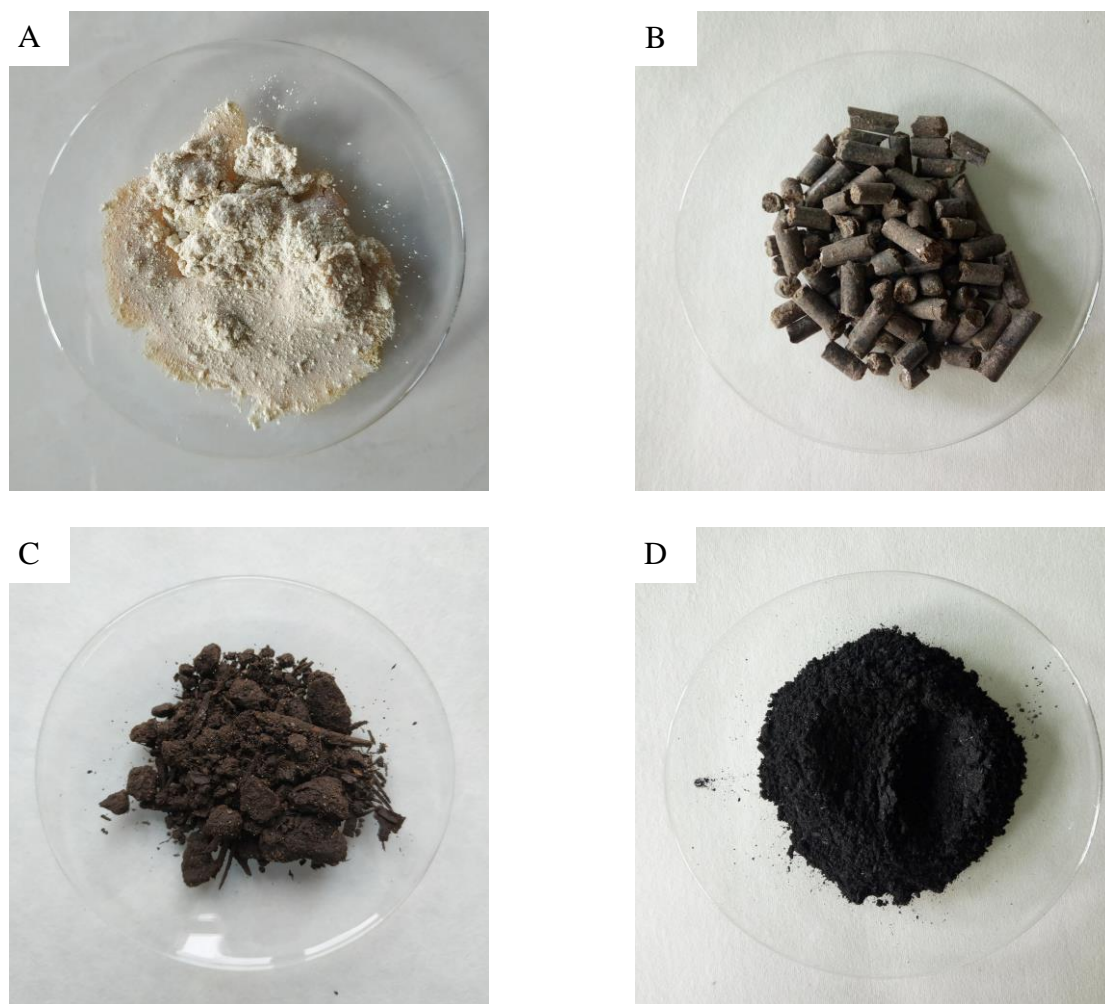


Ryc. 14. Zbiór materiału roślinnego (A) i pobór próbek materiału glebowego (B) (fot. A. Lisowska)

3.3.3. Charakterystyka materiałów wprowadzonych do gleby

W doświadczeniu polowym jako źródło siarki wykorzystano pulpę siarkową (Ryc. 15A), a jako źródło materii organicznej: obornik granulowany bydlęcy (Ryc. 15B), kompost z odpadów zielonych (Ryc. 15C) i biowęgiel (Ryc. 15D). Z badań wyeliminowano osad pofermentacyjny, ponieważ efekty dogłębowej aplikacji tego materiału w doświadczeniu inkubacyjnym (założonym przed doświadczeniem polowym) nie były obiecujące. Materiał ten zastąpiono kompostem z odpadów zielonych. Pełną charakterystykę i pochodzenie materiałów (poza kompostem z odpadów zielonych) podano w rozdziale 3.2.3.

Kompost z odpadów zielonych pozyskano z kompostowni Barycz należącej do Miejskiego Przedsiębiorstwa Oczyszczania Sp. z o.o. w Krakowie. Jest to modułowa kontenerowa kompostownia pracująca w oparciu o technologię Kneer. Przetworzeniu podlegają odpady zielone takie jak trawa, gałęzie, liście, czego efektem jest powstanie kompostu spełniającego wymagania nawozu organicznego. Ze względu na jego właściwości (materiał uwilgotniony, w którym zachodzą przemiany), w każdym roku prowadzenia doświadczenia polowego pobrano świeżą partię materiału.



Ryc. 15. Materiały wykorzystane w doświadczeniu polowym: A – pulpa siarkowa, B – obornik granulowany bydłęcy, C – kompost z odpadów zielonych, D – biowęgiel (fot. A. Lisowska)

Wykorzystany w I i II roku prowadzenia doświadczenia kompost z odpadów zielonych wykazywał małe zróżnicowanie pod względem zawartości węgla i azotu ogółem. Materiał wykorzystany w I roku badań cechował się zawartościami węgla i azotu wynoszącymi odpowiednio $214 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i $16,3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, zaś w II odpowiednio $183 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i $14,4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (Tabela 16).

Tabela 16. Wybrane właściwości kompostu z odpadów zielonych wykorzystanego w I i II roku prowadzenia doświadczenia polowego

Parametr	Jednostka	I rok	II rok
s.m.	%	64,0	49,6
Materia organiczna		395	387
N		16,3	14,4
C		214	183
Na		1,06	0,365
Mg	g · kg ⁻¹ s.m.	4,53	0,740
K		8,77	1,77
Ca		32,7	4,28
P		3,36	0,300
S		2,04	2,58
Fe		9,11	3,00
Cd		1,28	0,43
Cr		80,4	53,1
Cu		32,5	13,4
Hg	mg · kg ⁻¹ s.m.	0,0816	0,0485
Mn		752	245
Ni		12,2	10,5
Pb		23,8	9,21
Zn		253	67,3

3.3.4. Metodyka oznaczeń laboratoryjnych i statystyczna analiza wyników

Zawartość azotu ogółem w materiale roślinnym oznaczono na aparacie vario MAX cube CNS analizyzer [Operating instructions... 2013]. Zawartość siarki ogółem w materiale roślinnym oznaczono po utlenieniu materiału w stężonym kwasie HNO₃ cz.d.a. (POCH, Gliwice, Polska), związaniu siarki z roztworem Mg(NO₃)₂ cz.d.a. (Merck KGaA, Darmstadt, Niemcy), spaleniu w piecu muflowym (2h, 300°C potem 3h, 450°C) i rozpuszczeniu pozostałości w roztworze kwasu HNO₃ cz.d.a. (POCH, Gliwice, Polska) [Ostrowska i in. 1991]. Ilościowy pomiar zawartości siarki wykonano metodą ICP-OES.

Wartość pH gleby określono metodą potencjometryczną w zawieszynie gleby w roztworze KCl [Ostrowska i in. 1991]. Oznaczenie zawartości siarki siarczanowej wykonano metodą ICP-OES, według procedury opisanej przez Ostrowską i in. [1991]. Zawartość węgla organicznego ogółem w glebie oznaczono metodą Tiurina [Ostrowska i in. 1991].

W celu scharakteryzowania właściwości gleby, pulpy siarkowej, obornika granulowanego, kompostu z odpadów zielonych i biowęgla przed rozpoczęciem doświadczenia polowego, przeprowadzono dodatkowe analizy. Skład granulometryczny gleby oznaczono metodą

areometryczną Bouyoucosa-Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego [Ostrowska i in. 1991]. Wartość pH gleby określono metodą potencjometryczną w zawiesinie gleby w wodzie destylowanej [Ostrowska i in. 1991]. Kwasowość hydrolityczną gleby oznaczono metodą Kappena [Ostrowska i in. 1991]. Zawartość azotu ogółem w glebie i wprowadzonych do niej materiałach, a także zawartość węgla ogółem w materiałach wprowadzonych do gleby, oznaczono na aparacie vario MAX cube CNS analyzer [Operating instructions... 2013]. Zawartość przyswajalnych form fosforu i potasu w glebie oznaczono metodą Egnera-Riehma [Lityński i in. 1976]. Próbkę ekstrahowano roztworem mleczanu wapnia (1:50 m/v, 90 min, 40 obr · min⁻¹). Ilościowego pomiaru zawartości fosforu i potasu dokonano metodą ICP-OES. Zawartość ogółem makroelementów (S, P, K, Ca, Mg, Na) i pierwiastków śladowych (Fe, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Mn, Cr) w glebie i materiałach wprowadzonych do gleby oznaczono metodą ICP-OES, według procedury opisanej przez Ostrowską i in. [1991] i wytycznych normy PN-EN 16964:2018-03. Zawartość rtęci ogółem w glebie, oborniku granulowanym, kompoście z odpadów zielonych i biowęgłu oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej na aparacie AMA-254. Suchą masę materiałów wprowadzonych do gleby (pulpa siarkowa, obornik granulowany, kompost z odpadów zielonych, biowęgiel) oznaczono metodą wagową [Ostrowska i in. 1991], podobnie jak zawartość substancji organicznej (obornik granulowany, kompost z odpadów zielonych i biowęgiel) [Baran i Turski 1996].

Szczegółowy opis przeprowadzonych analiz gleby i wprowadzonych do niej materiałów podano w rozdziale 3.2.4. Przeprowadzając poszczególne analizy, do serii analitycznych włączono certyfikowany materiał referencyjny oraz wewnętrzne laboratoryjne próby kontrolne. Wyniki analiz roślinnego materiału certyfikowanego NCS DC73349 przedstawiono w Tabeli 17, a materiału glebowego nr NCS ZC73002 w Tabeli 10. Przedstawione wyniki dla materiału referencyjnego stanowią średnią z 4 powtórzeń analitycznych. Akceptowalna różnica pomiędzy wynikami z poszczególnych powtórzeń wynosiła 10%.

Tabela 17. Wyniki analiz roślinnego materiału certyfikowanego NCS DC73349

Parametr	Zawartość w materiale certyfikowanym (g · kg ⁻¹)	Uzyskany wynik (g · kg ⁻¹)	Odzysk (%)
N	15,0	15,3	102
S	7,3	7,1	97

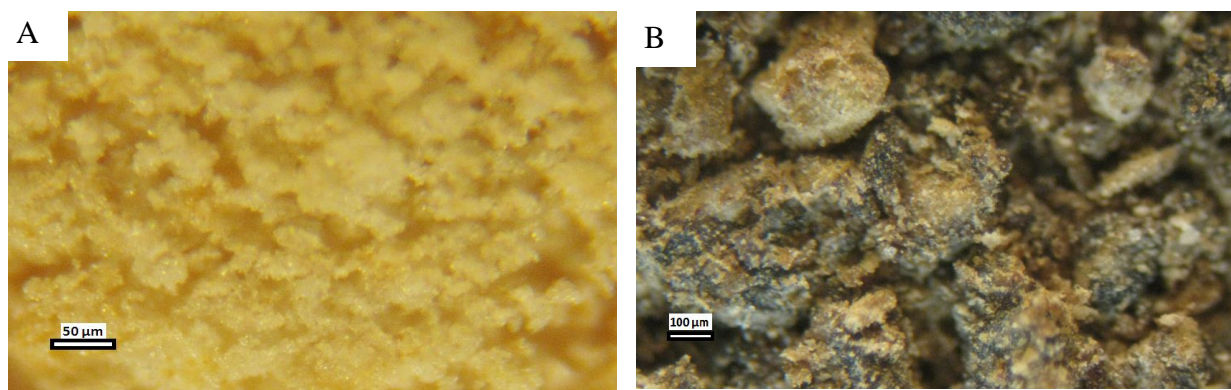
Wyniki uzyskane w ramach doświadczenia polowego opracowano statystycznie, podając wartości średniej arytmetycznej i odchylenia standardowego (SD) (za wyjątkiem średnich wartości pH, dla których jako miarę rozrzutu podano wartość minimalną i maksymalną). Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej, przeprowadzając jednoczynnikową analizę wariancji dla układu z powtarzanymi pomiarami (czynnik jakościowy: obiekt; czynnik powtarzanych pomiarów: termin analizy; liczba poziomów czynnika powtarzanych pomiarów: 2). Istotność zróżnicowania wartości średnich określono przy użyciu testu Duncana, przy poziomie istotności $\alpha \leq 0,05$. Do statystycznego i graficznego opracowania wyników wykorzystano program Dell Statistica, wersję 13 (Dell Inc., Tulsa, OH, USA).

3.4. Opracowanie granulatu pulpy siarkowej

3.4.1. Właściwości komponentów granulatu

Bazując na materiałach wykorzystanych w eksperymencie inkubacyjnym i polowym, przygotowano prototyp nawozu w formie granulowanej. Wykorzystano pulpę siarkową (Ryc. 16A) i obornik granulowany bydlęcy (Ryc. 16B).

Ze względu na właściwości fizyczne, pulpa siarkowa stanowi materiał trudny do przetworzenia. Hydrofobowy charakter i znikoma plastyczność tego surowca, wymuszają użycie spoiw granulacyjnych. Wykorzystany obornik stanowił materiał nośny stabilizujący właściwości pulpy siarkowej. Zaletą uwzględnienia obornika jako składnika nawozu jest także korzyść płynąca z faktu, iż jest on dodatkowym źródłem materii organicznej i składników mineralnych w glebie. Ponadto jest to materiał pochodzenia naturalnego.



Ryc. 16. Morfologia pulpy siarkowej (A) i obornika granulowanego bydlęcego (B) – widok w mikroskopie optycznym (fot. J. Sołtys)

Pochodzenie oraz wybrane właściwości chemiczne i fizyczne pulpy siarkowej i obornika granulowanego opisano w rozdziale 3.2.3.

3.4.2. Charakterystyka procesu granulacji

Do przygotowania prototypu nawozu wykorzystano surowce o naturalnej wilgotności. Granulat przygotowano zgodnie z procedurą dostosowaną do właściwości fizycznych i chemicznych komponentów, zastosowano metodę mieszania bezciśnieniowego. Procentowy udział masy składników granulatu wynosił 6% i 94%, odpowiednio dla pulpy siarkowej i obornika. Przy takim udziale komponentów, jednoczesna aplikacja pulpy siarkowej i obornika, przy założeniu dawki siarki elementarnej wynoszącej $50 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$, wiązałyby się z wprowadzeniem dawki obornika zawierającej około 100 kg azotu i 1000 kg węgla ogółem.

Mieszkankę po sporządzeniu poddano procesowi suszenia, a następnie rozdrobniono. Mała masa mieszanki nie pozwalała na zastosowanie urządzeń do granulacji, zatem rozdrobnienie wykonano ręcznie, w wyniku czego powstał granulat o uziarnieniu 0-3 mm.

3.4.3. Metodyka oznaczeń laboratoryjnych

Analizy mikroskopowe pulpy siarkowej, obornika oraz przygotowanego granulatu nawozowego przeprowadzono w Przedsiębiorstwie Techniczno-Handlowym Intermark. Morfologię wymienionych materiałów zbadano wykorzystując mikroskop optyczny Delta Optical Genetic Pro Bino.

Suchą masę pulpy siarkowej, obornika oraz przygotowanego granulatu nawozowego oznaczono metodą wagową, z różnicy masy próbki przed i po suszeniu (24 h, 105°C) [Ostrowska i in. 1991].

Skład granulometryczny przygotowanego granulatu nawozowego określono zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 1235:1999. Porcję próbki przesiewano wykorzystując zestaw sit o rozmiarach oczek 0,25 mm, 0,5 mm, 1,02 mm i 2 mm. Następnie zważono pozostałość po przesiewaniu i obliczono procentowy udział poszczególnych frakcji według zależności (10):

$$PS = m_1 \times 100/m \quad (10)$$

gdzie:

PS – udział frakcji granulometrycznej (%);

m – masa całkowita próbki;

m_1 – masa pozostałości na sicie.

Gęstość nasypową luźną przygotowanego granulatu nawozowego określono zgodnie z wymaganiami normy ISO 3944:1992. Wykorzystując pusty cylinder miarowy, określono masę materiału w znanej objętości według zależności (11):

$$BD = (m_2 - m_1)/V \quad (11)$$

gdzie:

BD – gęstość nasypowa luźna ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$);

m_1 – masa pustego cylindra (kg);

m_2 – masa cylindra wypełnionego materiałem (kg);

V – objętość cylindra (m^3).

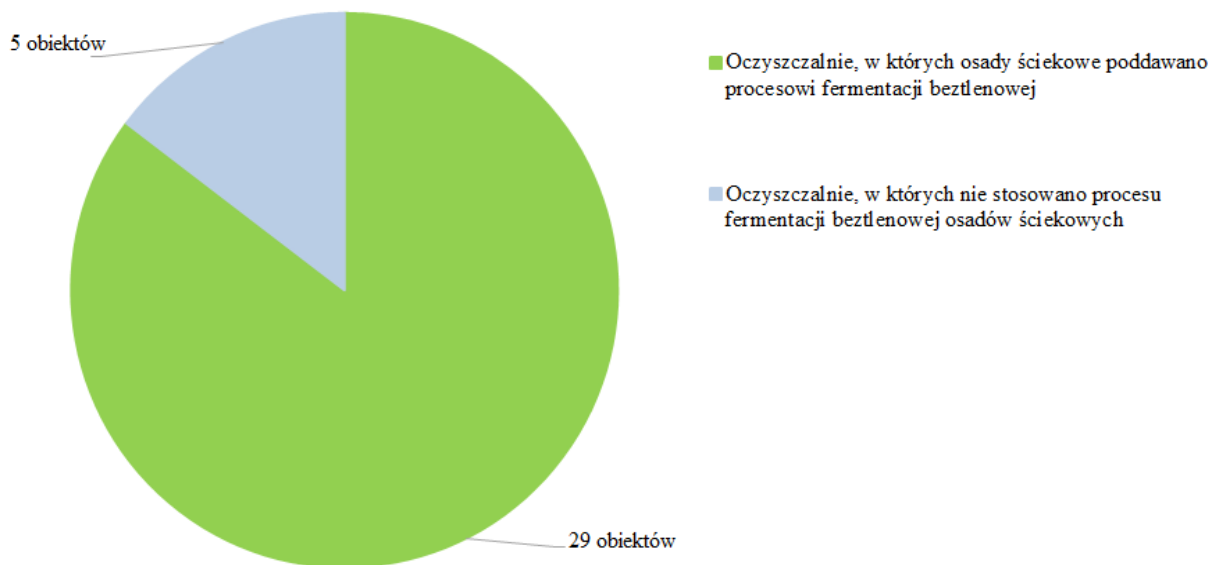
4. Wyniki i dyskusja

4.1. Badanie ankietowe

4.1.1. Wielkość produkcji pulpy siarkowej w Polsce

W grupie badanych oczyszczalni ścieków znajdowało się 38 jednostek. W ciągu 3 lat otrzymano odpowiedzi od personelu 34 zakładów (89,5% oczyszczalni ścieków objętych badaniem ankietowym), natomiast personel pozostałych jednostek nie odpowiedział, bądź odmówił udzielenia informacji.

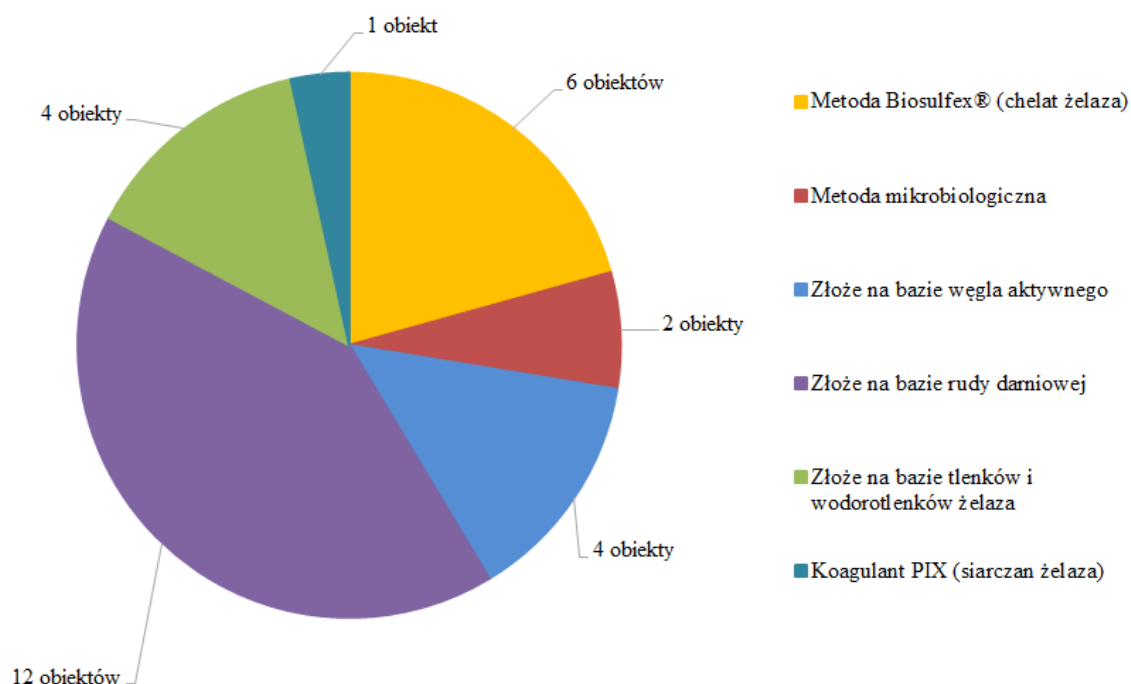
W 29 zakładach (co stanowiło 85,3% objętych badaniem ankietowym oczyszczalni ścieków, z których otrzymano odpowiedź) osady ściekowe poddawano procesowi fermentacji beztlenowej, prowadzącej do powstania biogazu (Ryc. 17). W pozostałych jednostkach, osady ściekowe były poddawane procesowi m.in. kompostowania, spalania lub były zagospodarowywane rolniczo.



Ryc. 17. Udział zakładów, w których osady ściekowe poddawano fermentacji beztlenowej w grupie badanych oczyszczalni ścieków, z których otrzymano odpowiedź

We wszystkich oczyszczalniach ścieków, w których osady ściekowe poddawane były fermentacji beztlenowej, odsiarczano powstający biogaz. Stosowano technologie bazujące na wykorzystaniu sorbentów stałych, ciekłych oraz mikroorganizmów (Ryc. 18, Tabela 18). Wśród

najczęściej stosowanych metod występowały technologie oparte na wykorzystaniu sorbentów stałych.



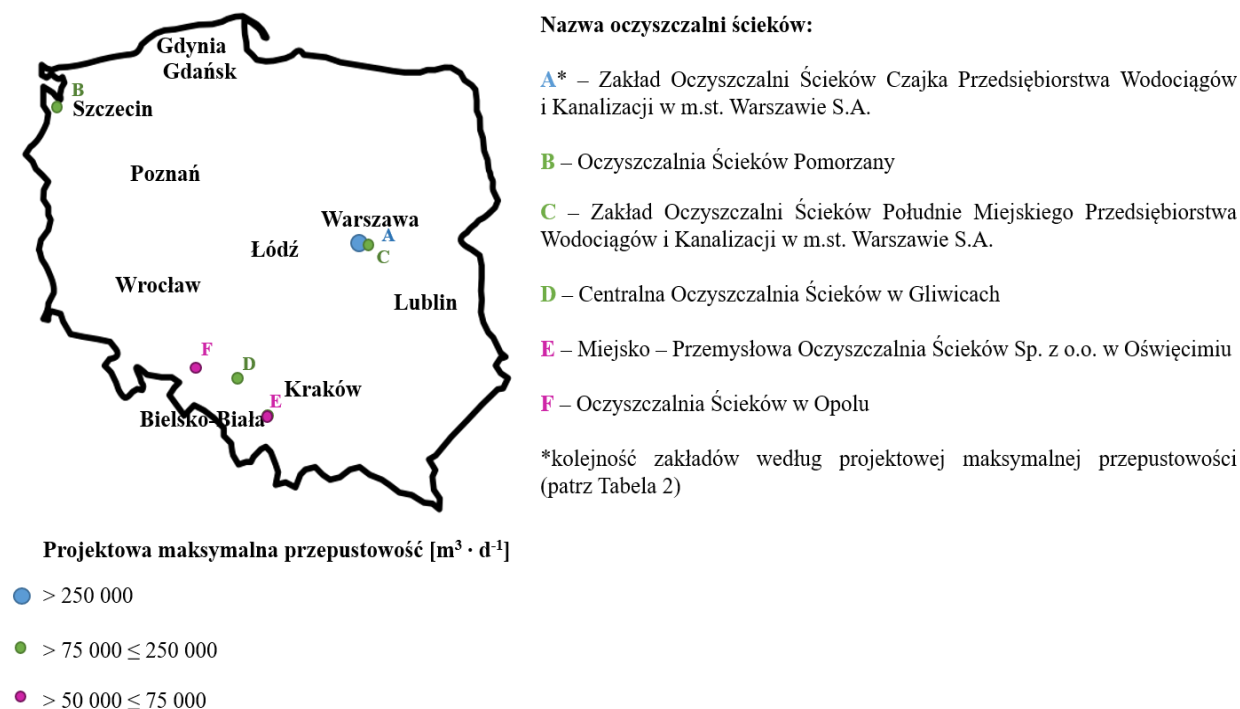
Ryc. 18. Metody odsiarczania biogazu stosowane w badanych oczyszczalniach ścieków, w których osady ściekowe poddawano fermentacji beztlenowej

Tabela 18. Technologie odsiarczania biogazu, stosowane w grupie badanych oczyszczalni ścieków i produkty końcowe ich zastosowania

Metoda/technologia oczyszczania	Formy chemiczne, do których przekształcana jest siarka obecna w biogazie
Metoda Biosulfex® (chelate żelaza)	siarka elementarna
Metoda mikrobiologiczna	siarka elementarna, siarczany(IV)
Złoże na bazie węgla aktywnego	siarka elementarna, tlenek siarki (IV), kwas siarkowy (VI)
Złoże na bazie rudy darniowej	siarka elementarna, siarczki żelaza
Złoże na bazie tlenków i wodorotlenków żelaza	siarka elementarna, siarczki żelaza
Koagulant PIX (siarczan żelaza)	siarczek żelaza (II)

Źródło: Opracowanie własne w oparciu o Bandosz 2002 na podstawie różnych źródeł, Dworecki i Adamski 2012, Żarczyński i in. 2015, Kwaśny i Balcerzak 2016, Kwaśny i in. 2016, Szymczak i in. 2019, Ciborowski..., Odsiarczalnica biogazu...

W grupie oczyszczalni ścieków objętych badaniem ankietowym, z których otrzymano odpowiedź, w 6 zakładach stosowano metodę Biosulfex® (Ryc. 18, 19 i 20). Wielkość produkcji pulpy siarkowej w skali roku w tych obiektach była zróżnicowana, przyjmowała wartości z zakresu od 480 kg do 22 Mg (Ryc. 20), co sumarycznie dało wynik blisko 40 Mg (wielkość rocznej produkcji pulpy siarkowej w przebadanych oczyszczalniach ścieków w Polsce).



Ryc. 19. Lokalizacja oczyszczalni ścieków wykorzystujących technologię Biosulfex®

Zawartość siarki w pulpie siarkowej, deklarowana przez personel oczyszczalni objętych badaniem ankietowym, mieściła się w przedziale 40-85%. Pierwiastek ten występował w formie elementarnej. Od personelu dwóch zakładów, w których potwierdzono produkcję pulpy siarkowej, nie uzyskano informacji o zawartości siarki w tym materiale.

Pulpa siarkowa była przekazywana firmom zewnętrznym w ramach zawartych umów na transport oraz zbieranie lub odzysk odpadu lub (jeśli jej produkcja była mała) była przechowywana na terenie oczyszczalni. Personel jednego zakładu nie przekazał informacji o sposobie zagospodarowania odpadu.



Ryc. 20. Wielkość produkcji pulpy siarkowej w oczyszczalniach ścieków wykorzystujących technologię Biosulfex®

* patrz Ryc. 19

W badaniach własnych stwierdzono, że w grupie ankietowanych oczyszczalni ścieków, osady ściekowe były poddawane fermentacji, co wiązało się z powstaniem biogazu i możliwością jego energetycznego zagospodarowania. Generalnie rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych produkowanych w dużych oczyszczalniach nie jest przez te zakłady stosowane ze względu na dużą masę i nieodpowiednie właściwości wytwarzanych osadów (ponadnormatywna zawartość metali ciężkich) [Bień i in. 2011].

We wszystkich oczyszczalniach ścieków, w których osady ściekowe poddawane były fermentacji beztlenowej, odsiarczano powstający biogaz. Surowy biogaz zawiera wiele zanieczyszczeń zmniejszających jego wartość energetyczną, spośród których związki siarki stanowią jedne z najbardziej uciążliwych. Odsiarczanie biogazu ogranicza korozję elementów instalacji służących jego konwersji, a także ma na celu ochronę środowiska (ograniczenie emisji związków siarki do atmosfery). Wybór metody oczyszczania biogazu wynika z wielkości ładunku siarkowodoru w surowym biogazie i docelowego przeznaczenia gazu oczyszczonego [Kwaśny i in. 2016].

W grupie badanych oczyszczalni, z których otrzymano odpowiedź, w 6 zakładach potwierdzono stosowanie metody odsiarczania biogazu (Biosulfex® □), prowadzącej do powstania pulpy siarkowej. Natomiast wielkość produkcji tego materiału była zróżnicowana. W jednej z badanych oczyszczalni (Miejsko-Przemysłowa Oczyszczalnia Ścieków Sp. z o.o. w Oświęcimiu), wielkość rocznej produkcji pulpy siarkowej była znacząco większa niż w zakładach o podobnej (powyżej 50 000 do 75 000 m³ · d⁻¹) i większej wydajności (powyżej 75 000 do 250 000 m³ · d⁻¹). Wielkość rocznej produkcji omawianego odpadu w Miejsko-Przemysłowej Oczyszczalni Ścieków Sp. z o.o. w Oświęcimiu wyniosła 13,5 Mg, podczas gdy w pozostałych zakładach o przepustowości od powyżej 50 000 do 250 000 m³ · d⁻¹ mieściła się w przedziale 0,6-1,5 Mg (Ryc. 20). Istotnym podkreślenia jest, że podczas realizacji badania ankietowego uzyskano informację o wielkości produkcji pulpy siarkowej w Oczyszczalni Ścieków „Zdroje” (Szczecin), która ze względu na wydajność (projektowa maksymalna przepustowość poniżej 50 000 m³ · d⁻¹) nie była obiektem badania ankietowego. Informację uzyskano od personelu Oczyszczalni Ścieków Pomorzany w Szczecinie, z racji wspólnego zarządcy obu obiektów (Zakład Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Szczecinie). W Oczyszczalni Ścieków „Zdroje” roczna produkcja pulpy siarkowej w latach prowadzenia badań ankietowych wyniosła blisko 3 Mg (ponad 3-krotnie więcej niż w Oczyszczalni Ścieków Pomorzany). Powyższe przykłady oznaczają, że wielkość produkcji pulpy siarkowej nie wynika bezpośrednio tylko z przepustowości i wydajności zakładu. Istnieje kilka możliwości wytłumaczenia tej sytuacji. Wielkość produkcji pulpy siarkowej jest między innymi kształtowana jakością dopływających ścieków – ścieki o większej zawartości związków organicznych są bogatsze w związki siarki (które w efekcie biochemicznego rozkładu w warunkach beztlenowych ulegają przekształceniu do siarkowodoru). Duża produkcja pulpy może także wynikać z poddawania fermentacji nie tylko osadów ściekowych wytwarzanych na terenie danej oczyszczalni, ale także przyjmowanych od innych jednostek. Ponadto, praktykuje się mieszanie osadów ściekowych z surowcami organicznymi, zwiększając w ten sposób efektywność produkcji biogazu. Jak wspomniano powyżej, wprowadzenie do układu substratów o dużym udziale związków organicznych prowadzi do zwiększenia udziału siarkowodoru w biogazie. Na podstawie uzyskanych informacji należy przypuszczać, że istnieją obiekty, w których mimo mniejszej wydajności produkcja odpadu siarkowego jest duża. Dlatego przeprowadzone badania należy traktować jako wstępne, a w przyszłości inwentaryzacja produkcji pulpy siarkowej powinna

być przeprowadzona również w oczyszczalniach o projektowej maksymalnej przepustowości do $50\,000\text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ (być może należy także przyjąć dodatkowe kryteria wyboru oczyszczalni do inwentaryzacji, obejmujące właściwości i objętość oczyszczanych ścieków, czy też parametry i masę przetwarzanego osadu ściekowego).

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono znaczną rozbieżność w deklarowanej przez personel oczyszczalni zawartości siarki w pulpie siarkowej (40-85%). Może to wynikać ze stosowania różnych metod oznaczania wartości tego parametru, a także z różnego uwilgotnienia pulpy.

Produkowana pulpa siarkowa z reguły była przekazywana firmom zewnętrznym w ramach zawartych umów na transport oraz zbieranie lub odzysk odpadu. Po zastrzeżeniu restrykcji dotyczących odpadów [Ustawa 2012] w 2018 r. część oczyszczalni ścieków w Polsce straciła odbiorców pulpy siarkowej (w tym Zakład Oczyszczalni Ścieków Czajka Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w m.st. Warszawie S.A.). Uzyskano informację, że wobec zaistniałej sytuacji podjęto próbę wykorzystania pulpy siarkowej w połączeniu z osadem pofermentacyjnym na cele rolne (informacja niepublikowana, otrzymana od pracownika Oczyszczalni Ścieków Czajka Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Warszawie S.A.). Wskazuje to na istotność prowadzenia badań nad możliwością nawozowego wykorzystania odpadu siarkowego.

W praktyce, najbardziej uzasadnione byłoby zagospodarowanie odpadu w oczyszczalniach ścieków, w których jego produkcja jest największa. Prawdopodobnym jest, że rozszerzając badania o zakłady o mniejszej przepustowości ($\leq 50\,000\text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) pojawią się obszary, gdzie sumaryczna wielkość produkcji pulpy siarkowej w obrębie kilku sąsiadujących ze sobą oczyszczalni będzie znaczna, wobec czego zagospodarowanie omawianego odpadu będzie w tych rejonach zasadne.

Podjęcie decyzji o produkcji powinno być poprzedzone określeniem opłacalności przedsięwzięcia. Z tego powodu wskazane jest przeprowadzenie rachunku ekonomicznego porównującego nakłady związane z produkcją nawozu bazującego na omawianym odpadzie (m.in. granulacja, konfekcjonowanie, składowanie) i koszty obecnego sposobu zagospodarowania pulpy siarkowej – odbioru przez firmę zewnętrzną w ramach zawartych umów na transport oraz zbieranie lub odzysk i składowanie. W latach prowadzenia badań koszt odbioru odpadu przez firmę zewnętrzną wynosił około $2,8\text{ zł} \cdot \text{kg}^{-1}$ (informacja niepublikowana, otrzymana od pracownika Oczyszczalni Ścieków w Opolu). Jednostkowa stawka opłaty za umieszczenie odpadu na składowisku odpadów wynosi obecnie $66,82\text{ zł} \cdot \text{Mg}^{-1}$ (opłata za składowanie odpadu naliczana

jest z uwzględnieniem zawartości wody w tym materiale, przy założeniu 70% zawartości wody opłata za składowanie wynosi $24,06 \text{ zł} \cdot \text{Mg}^{-1}$) [Rozporządzenie 2017, Obwieszczenie 2020]. Natomiast cena 25 kg siarki rodzimej mielonej o czystości 99,9% wynosi około 70 zł (stan na rok 2021). Poza aspektem ekonomicznym należy rozważyć także korzyści dla środowiska wynikające z zagospodarowania pulpy siarkowej w sposób inny niż umieszczanie jej na składowisku odpadów (zmniejszenie masy odpadu zalegającego na składowisku, ograniczenie obciążenia środowiska związanego z produkcją konwencjonalnych nawozów).

4.2. Doświadczenie inkubacyjne

4.2.1. Wartość pH_{KCl} gleb

Funkcjonalność ekosystemu glebowego kształtują procesy biogeochemiczne, będące wynikiem przemian biologicznych, chemicznych i geologicznych zachodzących w pedosferze. Wartość pH gleby to główna zmienna regulująca ich kierunek i tempo [Neina 2019]. Jest to parametr opisujący stopień zakwaszenia bądź alkalizacji środowiska glebowego, reprezentujący stężenie jonów wodorowych H^+ w roztworze glebowym [Zhang i in. 2019b]. Skala pH to rodzaj skali logarytmicznej, a zmniejszenie wartości pH o 0,60 jednostki odpowiada czterokrotnemu zwiększeniu aktywności jonów wodorowych H^+ w glebie [Guo i in. 2010].

W dniu rozpoczęcia doświadczenia inkubacyjnego, wartości pH gleby bardzo lekkiej mieściły się w przedziale 5,76-6,09 (Tabela 19), zaś gleby ciężkiej mieściła się w przedziale 4,95-5,08 (Tabela 20). Wraz z upływem czasu, stwierdzono zmniejszanie wartości pH obu gleb (zmniejszenie dotyczyło wszystkich obiektów doświadczenia) (Tabele 19 i 20, Ryc. 21 i 22). W ostatnim terminie poboru próbek (dzień 240), wartości pH gleby bardzo lekkiej i ciężkiej mieściły się w przedziale odpowiednio 5,02-5,31 (Tabela 19) i 4,42-4,56 (Tabela 20).

Po 240 dniach inkubacji, wartości pH gleby bardzo lekkiej z dodatkiem pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi były istotnie mniejsza niż wartość pH gleby obiektu kontrolnego (bez dodatków). Wśród obiektów z dodatkiem badanych materiałów, istotnie największą wartością pH cechował się obiekt z dodatkiem mieszanin pulpy siarkowej w dawce I i II z obornikiem granulowanym (odpowiednio 5,26 i 5,28) oraz mieszaniny pulpy siarkowej w dawce I i biowęgla (5,31), zaś istotnie najmniejszą obiekt z dodatkiem mieszanin pulpy siarkowej w dawce II z osadem pofermentacyjnym i biowęgłem (odpowiednio 5,02 i 5,05) (Tabela 19). W glebie ciężkiej, po zakończeniu doświadczenia inkubacyjnego, istotnie największą

wartość pH stwierdzono w obiekcie z dodatkiem mieszaniny pulpy siarkowej w dawce I z obornikiem granulowanym (4,56) (Tabela 20). Wartości pH gleby pozostałych obiektów nie różniły się istotnie od wartości pH gleby kontrolnej lub były mniejsze (istotnie najmniejszą wartością pH charakteryzowała się gleba obiektów z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce I i II, oraz mieszanin pulpy siarkowej w dawce I i II z biowęgłem i w dawce II z osadem pofermentacyjnym – 4,42-4,45).

Tabela 19. Wartość pH_{KCl} gleby bardzo lekkiej w trakcie doświadczenia inkubacyjnego

Obiekt*	Liczba dni inkubacji					
	0	15	30	60	120	240
Kontrola	5,78 ^{stuvwx**}	5,80 ^{tuvvxy}	5,77 ^{stuvwx}	5,70 ^{qrstuvw}	5,55 ^{ijklmnop}	5,41 ^{efgh}
SI	5,76 ^{rstuvwx}	5,64 ^{opqrst}	5,56 ^{klmnopq}	5,52 ^{ijklmno}	5,44 ^{efghi}	5,13 ^b
SII	5,76 ^{rstuvwx}	5,47 ^{fghijkl}	5,45 ^{fghij}	5,45 ^{fghij}	5,36 ^{de}	5,10 ^b
SI + O	6,02 ^{xy}	5,80 ^{tuvvxy}	5,69 ^{pqrstuv}	5,57 ^{lmnopq}	5,53 ^{ijklmno}	5,26 ^c
SI + OP	5,91 ^{vwxy}	5,61 ^{nopqrs}	5,56 ^{lmnopq}	5,48 ^{fghijklm}	5,45 ^{fghijk}	5,11 ^b
SI + B	5,85 ^{uvwxy}	5,77 ^{stuvwx}	5,68 ^{pqrstu}	5,52 ^{ijklmno}	5,51 ^{ijklmno}	5,31 ^{cd}
SII + O	6,09 ^y	5,79 ^{tuvvwx}	5,69 ^{pqrstuvw}	5,60 ^{mnpq}	5,49 ^{ghijklmn}	5,28 ^c
SII + OP	5,92 ^{wxy}	5,56 ^{klmnopq}	5,44 ^{efghi}	5,39 ^{ef}	5,27 ^c	5,02 ^a
SII + B	5,81 ^{tuvvxy}	5,55 ^{ijklmnopq}	5,50 ^{hijklmn}	5,40 ^{efg}	5,31 ^{cd}	5,05 ^a

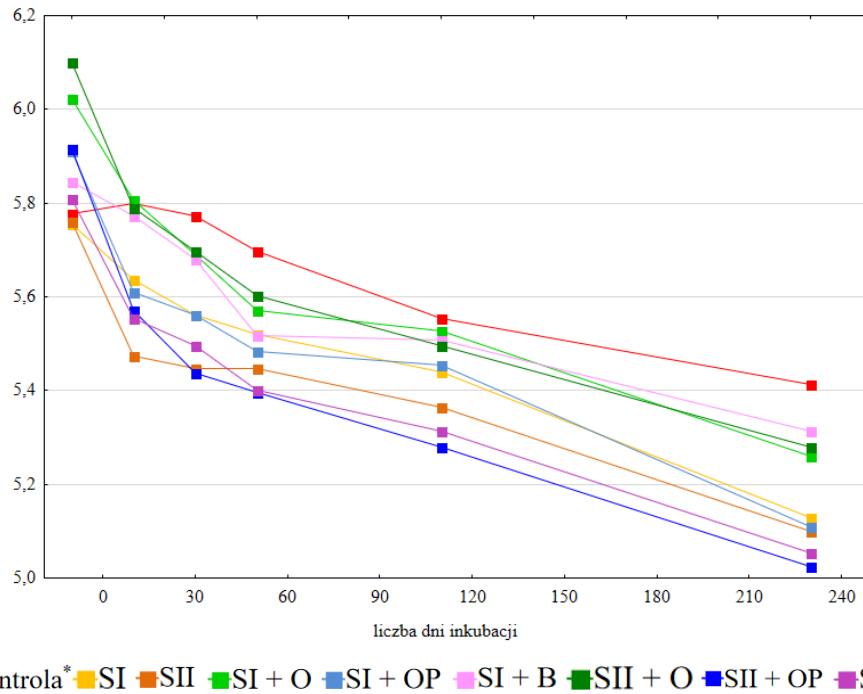
* zgodnie ze schematem doświadczenia (patrz rozdział 3.2.2.)

** wartości średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie statystycznie przy poziomie istotności $\alpha \leq 0,05$; według testu Duncana

Tabela 20. Wartość pH_{KCl} gleby ciężkiej w trakcie doświadczenia inkubacyjnego

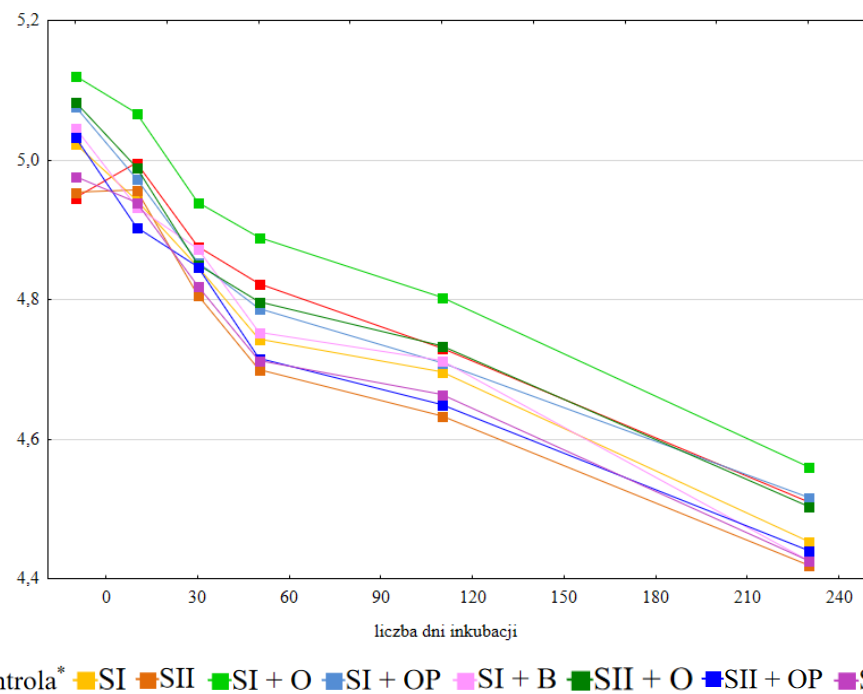
Obiekt*	Liczba dni inkubacji					
	0	15	30	60	120	240
Kontrola	4,95 ^{nopqrs**}	5,00 ^{pqrst}	4,88 ^{klmnop}	4,82 ^{ijklm}	4,73 ^{fghi}	4,50 ^b
SI	5,02 ^{qrst}	4,94 ^{nopqrs}	4,85 ^{klmn}	4,74 ^{ghij}	4,70 ^{efg}	4,45 ^a
SII	4,95 ^{nopqrs}	4,96 ^{nopqrs}	4,81 ^{ijklm}	4,70 ^{efg}	4,63 ^d	4,42 ^a
SI + O	5,12 ^t	5,07 ^{rst}	4,94 ^{nopqrs}	4,89 ^{lmnop}	4,80 ^{ijkl}	4,56 ^c
SI + OP	5,08 ^{rst}	4,97 ^{opqrst}	4,85 ^{klmn}	4,79 ^{hijk}	4,71 ^{efg}	4,51 ^b
SI + B	5,04 ^{qrst}	4,93 ^{nopqr}	4,87 ^{klmno}	4,75 ^{ghij}	4,71 ^{efgh}	4,43 ^a
SII + O	5,08 st	4,99 ^{opqrst}	4,85 ^{klmn}	4,80 ^{ijkl}	4,73 ^{ghi}	4,50 ^b
SII + OP	5,03 ^{qrst}	4,90 ^{mnpq}	4,85 ^{klmn}	4,72 ^{fgh}	4,65 ^{de}	4,44 ^a
SII + B	4,98 ^{opqrst}	4,94 ^{nopqrs}	4,82 ^{ijklm}	4,71 ^{efgh}	4,66 ^{def}	4,43 ^a

* ** patrz Tabela 19



Ryc. 21. Kierunek zmian wartości pH_{KCl} gleby bardzo lekkiej w trakcie doświadczenia inkubacyjnego

* patrz Tabela 19



Ryc. 22. Kierunek zmian wartości pH_{KCl} gleby ciężkiej w trakcie doświadczenia inkubacyjnego

* patrz Tabela 19

W przeprowadzonym doświadczeniu wykazano wpływ dawki siarki na wartość pH obu gleb (niezależnie od dodatku materiału organicznego). W trakcie doświadczenia, wartości pH gleb z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce II (dla gleby bardzo lekkiej – $40 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby, a dla gleby ciężkiej $60 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby) i jej mieszanin z materiałami organicznymi były porównywalne lub istotnie mniejsze niż wartości pH gleb z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce I (dla gleby bardzo lekkiej – $20 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby, a dla gleby ciężkiej $30 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby) i jej mieszanin z materiałami organicznymi (Tabele 19 i 20).

W porównaniu do obiektów nawożonych tylko pulpą siarkową, stwierdzono korzystne oddziaływanie materiałów organicznych na wartość pH obu badanych gleb. Po ich wprowadzeniu oznaczano z reguły porównywalną lub istotnie większą wartość tego parametru (Tabele 19 i 20). Zwiększenie wartości pH dotyczyło zwłaszcza gleb z dodatkiem obornika granulowanego. Po aplikacji osadu pofermentacyjnego i biowęgla, w niektórych terminach poboru próbek obserwowano porównywalną lub istotnie mniejszą wartość pH gleb niż po zastosowaniu tylko pulpy siarkowej.

W badaniach własnych stwierdzono, że aplikacja pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi miała wpływ na wartość pH inkubowanego materiału glebowego. Po upływie 240 dni od dnia ich aplikacji, w odniesieniu do kontroli, wartość pH gleby lekkiej uległa zmniejszeniu, zaś wartość pH gleby ciężkiej (w obiektach z dodatkiem niektórych materiałów organicznych) była mniejsza lub porównywalna. Obniżenie się wartości pH gleby po zastosowaniu siarki elementarnej jest wynikiem zwiększającego się stężenia jonów wodorowych H^+ powstających podczas jej utleniania (12, 13) [Filipek i Skowrońska 2013]:



Stopień zakwaszenia gleby wywołany przemianą S^0 zależy od wielkości zaaplikowanej dawki siarki oraz zdolności buforowych gleby. Karimizarchi i in. [2014] wskazali, że wraz ze zwiększaniem się dawki S^0 zwiększa się stopień zakwaszenia gleby. Yang i in. [2010] stwierdzili, że aplikacja $0,15 \text{ g S}^0 \cdot 10 \text{ g}^{-1}$ s.m. gleby doprowadziła do zmniejszenia wartości pH o blisko 4 jednostki, w czasie 84 dni doświadczenia inkubacyjnego. Natomiast Tabak i in. [2020] po aplikacji 10, 20, 30 i $60 \text{ mg S}^0 \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby stwierdzili, że zabieg ten miał niewielki wpływ na wartość pH gleby, w trakcie 120 dni doświadczenia inkubacyjnego. Zaś Zhou i in. [2002]

nie stwierdzili zmiany wartości pH inkubowanych gleb po aplikacji $2,00 \text{ mg S}^0 \cdot \text{kg}^{-1}$. Jak tłumaczyli Autorzy, mogło to wynikać z wysokich zdolności buforowych tych gleb i niskiego stopnia utlenienia wprowadzonej siarki. Jak podaje Zhao i in. [2015], przekształcenie $500 \text{ mg S}^0 \cdot \text{kg}^{-1}$ prowadzi do powstania $31 \text{ mmol H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$. W glebie zasobnej w wolne węglany nie obniżyłoby to wartości pH, ponieważ $0,16\% \text{ CaCO}_3$ wystarczy do zneutralizowania uwolnionych jonów. Jednak w glebie o małej zdolności buforowej, proces ten może doprowadzić do znacznego obniżenia wartości pH. Zmniejszenie wartości pH gleby po aplikacji S^0 odnotowali także Mattiello i in. [2017] oraz Yang i in. [2007], którzy jednocześnie stwierdzili, że zastosowanie zabiegu wapnowania ogranicza ujemny wpływ S^0 na wartość pH gleby i jest skutecznym narzędziem w utrzymaniu tego parametru na optymalnym poziomie.

W badaniach własnych nie stwierdzono, aby aplikacja materiałów organicznych doprowadziła do istotnego zwiększenia wartości pH inkubowanych gleb (poza obiektem z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce I i obornikiem granulowanym w glebie ciężkiej), w porównaniu do obiektu kontrolnego (bez dodatków). Jednakże stwierdzono, iż wprowadzone materiały organiczne z reguły ograniczały zakwaszające oddziaływanie zaaplikowanej siarki elementarnej. W literaturze prezentowane są zróżnicowane wyniki dotyczące wpływu materiałów organicznych na wartość pH gleby. Barłóg i in. [2020], po przeprowadzeniu 4-letniego eksperymentu polowego stwierdzili, że nawożenie gleby osadem pofermentacyjnym (w corocznej dawce $20 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$) nie miało wpływu na wartość pH gleby. Tambone i Adani [2017] po przeprowadzeniu doświadczenia inkubacyjnego stwierdzili, że wprowadzenie do gleby osadu pofermentacyjnego, ustabilizowanego osadu ściekowego, kompostu z mieszanki pozostałości lignocelulozowych i organicznej frakcji odpadów stałych oraz nawozu mineralnego (w dawce odpowiadającej $300 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$), doprowadziło do obniżenia wartości pH gleby każdego z obiektów. Cai i in. [2014] stwierdzili, że włączenie obornika do nawożenia uniemożliwiło lub odwróciło proces zakwaszenia gleby po wieloletnim (18 lat) okresie stosowania nawożenia mineralnego. Podobne rezultaty uzyskali L'Herroux i in. [1997] i Whalen i in. [2000]. Zwiększenie wartości pH przypisuje się obecności w oborniku węglanu i wodorowęglanu wapnia, jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} oraz kwasów organicznych, mających zdolność neutralizacji jonów H^+ [L'Herroux i in. 1997, Whalen i in. 2000]. Natomiast Aziz i in. [2017], po przeprowadzeniu doświadczenia inkubacyjnego, donoszą o ujemnym wpływie obornika na wartość pH gleby, co jak tłumaczą mogło wynikać z rozkładu materii organicznej i uwalniania kwasów huminowych i fulwowych obniżających wartość tego parametru [Aziz

i in. 2017 za Stevenson i Cole 1999]. Hailegnaw i in. [2019] stwierdzili, że zastosowanie biowęglu w dawce 0,5% nie spowodowało znaczących zmian wartości pH badanych gleb w trakcie 12 tygodni prowadzenia doświadczenia inkubacyjnego. Ponadto Autorzy stwierdzili znaczne zwiększenie wartości pH po zastosowaniu biowęglu w dawce 2, 4 i 8%, co było bardziej widoczne w glebach kwaśnych o $\text{pH} \leq 6,2$ (zwiększenie do 1,17 jednostki) niż w obojętnych o $\text{pH} > 6,2$ (zwiększenie do 0,4 jednostki). Natomiast Shah i in. [2017] po przeprowadzeniu doświadczenia inkubacyjnego stwierdzili, że zastosowanie biowęglu w dawce 0, 5, 10 i 20 t · ha⁻¹ spowodowało zwiększenie wartości pH gleby, a efekt ten nasilał się wraz z upływem czasu i zwiększaniem dawki materiału. Zróznicowany wpływ biowęglu na wartość pH gleby może wynikać z właściwości tego materiału, regulowanych parametrami surowca z którego powstał oraz temperaturą i innymi warunkami procesu pirolizy [Solaiman i Anawar 2015]. Zdolność biowęglu do zwiększenia wartości pH gleby wynika głównie z obecności w jego składzie związków o charakterze alkalicznym, w tym popiołu i węglanów, jego właściwości powierzchniowych oraz zdolności do redukcji wymiennych jonów kwaśnych (Al^{3+} i H^+) [Hailegnaw i in. 2019].

Wartość pH gleby wpływa na rozpuszczalność i biodostępność składników pokarmowych i pierwiastków śladowych. Generalnie, w warunkach niskiej wartości pH, zmniejsza się pula dostępnych form makroelementów pełniących kluczowe funkcje w metabolizmie roślin. Jest to szczególnie widoczne w przypadku fosforu, którego dostępność w środowisku kwaśnym może zostać ograniczona nawet o 90% [Fageria i Baligar 2008]. Natomiast wraz ze zmniejszeniem wartości pH, zwiększa się rozpuszczalność pierwiastków śladowych z powodu ich wysokiej desorpcji i niskiej adsorpcji. Sprzyja to ujawnieniu się toksycznego charakteru rozpuszczalnych form glinu, żelaza i manganu [Rutkowska i in. 2010, Antoniadis i in. 2017]. Obniżenie się wartości pH poniżej 5 skutkuje zmianą aktywności, struktury i liczebności mikroorganizmów glebowych (zwiększa się udział grzybów, a zmniejsza się liczba bakterii i organizmów uczestniczących w powstawaniu próchnicy), co z kolei wpływa na tempo i kierunek procesów zachodzących w glebie [Fierer i Jackson 2006; Tyburski 2007, Pietri i Brookes 2008a; Pietri i Brookes 2008b]. Ponadto, w glebie o odczynie kwaśnym struktura gruzełkowata ulega zniszczeniu, wskutek czego staje się ona trudniejsza w uprawie, pogorszeniu ulegają stosunki wodno-powietrzne, a w konsekwencji warunki wzrostu systemu korzeniowego roślin [Tyburski 2007]. Ograniczenie tych niekorzystnych zjawisk sprowadza się do regulacji odczynu gleby. Wapnowanie gleb kwaśnych ogranicza ruchliwość metali [Soares i in. 2015]. Wprowadzony do gleby węglan

(CO_3^{2-}) ulega hydrolizie, wskutek czego powstające jony wodorotlenkowe (OH^-) zwiększają wartość pH środowiska [Antoniadis i in. 2015]. Wraz ze zmniejszeniem aktywności jonów H^+ , zwiększa się adsorpcja metali i ogranicza ich rozpuszczalność. Generalnie, przy niższych wartościach pH, ładunki dodatnie wykazują większą ruchliwość, zaś ładunki ujemne wykazują tendencję przeciwną. Wraz ze wzrostem wartości pH zwiększa się ładunek elektroujemny koloidów glebowych (materia organiczna, tlenki żelaza i glinu, minerały ilaste 1:1, minerały ilaste 2:1), wskutek czego zwiększa się wiązanie kationów i mobilność anionów. Ponadto wzrostowi wartości pH gleby towarzyszy wytrącanie metali w formie węglanów, chlorków, wodorotlenków, fosforanów i siarczanów [Antoniadis i in. 2017, Neina 2019]. Zastosowanie zabiegu wapnowania, bądź nawożenia materiałami organicznymi, poprzez zwiększenie wartości pH, skutkuje rozwojem pożytecznych mikroorganizmów w glebie oraz zwiększeniem tempa rozkładu materii organicznej i przemiany związków azotu i siarki, które przebiegają najsprawniej w glebie o odczynie lekko kwaśnym lub obojętnym. Poprawie ulegają struktura gleby i jej warunki wodno-powietrzne [Hołubowicz-Kliza 2006]. Ponadto, w środowisku lekko kwaśnym lub obojętnym zwiększa się stopień biodegradacji, który z kolei ulega redukcji w warunkach kwaśnych [Pawar 2015].

4.2.2. Zawartość siarki siarczanowej w glebach

Siarka elementarna to najbardziej skoncentrowane źródło siarki dla roślin. Jednak zanim stanie się dostępna dla roślin, musi zostać przekształcona do formy siarczanowej S-SO_4 . Zatem istotnym jest poznanie czynników, które ten proces kształtują [Degryse i in. 2016]. Doświadczenie inkubacyjne, w kontekście poznania mechanizmów tego procesu, może stanowić cenne narzędzie. Ostatecznie jednak, aby uzyskać pełen obraz skuteczności nawozów, należy je ocenić także w warunkach polowych [Degryse i in. 2018].

W dniu rozpoczęcia doświadczenia inkubacyjnego, zawartości siarki siarczanowej w glebie bardzo lekkiej mieściła się w przedziale 2,25-5,47 $\text{mg S} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. (Tabela 21), zaś w glebie ciężkiej mieściła się w przedziale 6,36-8,94 $\text{mg S} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. (Tabela 22). Wraz z upływem czasu, stwierdzono zwiększenie się zawartości siarki siarczanowej w obu glebach (zwiększenie dotyczyło wszystkich obiektów doświadczenia z dodatkiem pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi) (Tabele 21 i 22, Ryc. 23 i 24). W ostatnim terminie poboru próbek (dzień 240), zawartość siarki siarczanowej w glebie bardzo lekkiej i ciężkiej mieściła się w przedziale odpowiednio 2,40-23,51 $\text{mg S} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. (Tabela 21) i 6,79-29,46 $\text{mg S} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. (Tabela 22).

Zawartość siarki siarczanowej w glebie bardzo lekkiej i ciężkiej z dodatkiem pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi istotnie się zwiększała do 60 dnia inkubacji. Oznaczona w kolejnych terminach poboru próbek (dzień 120 i 240) zawartość tego pierwiastka była z reguły istotnie mniejsza niż zawartość oznaczona w dniu 60. Zarówno w glebie bardzo lekkiej jak i ciężkiej, w całym okresie doświadczenia, istotnie największą zawartością siarki siarczanowej cechowała się gleba obiektu z dodatkiem mieszaniny pulpy siarkowej w dawce II z osadem pofermentacyjnym. W całym okresie prowadzenia doświadczenia inkubacyjnego, w obiekcie kontrolnym (bez dodatków) gleby bardzo lekkiej nie stwierdzono istotnych statystycznie zmian zawartości siarki siarczanowej. W obiekcie kontrolnym (bez dodatków) gleby ciężkiej, zmiany zawartości przyswajalnej formy tego pierwiastka były niewielkie.

Po 240 dniach inkubacji, zawartości siarki siarczanowej w glebie bardzo lekkiej i ciężkiej z dodatkiem pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi była istotnie większa niż zawartość tego pierwiastka oznaczona w glebie obiektu kontrolnego (bez dodatków), gdzie wyniosła odpowiednio $2,40 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i $6,79 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (Tabele 21 i 22). W glebie bardzo lekkiej, wśród obiektów z dodatkiem badanych materiałów, istotnie największą zawartością siarki siarczanowej cechował się obiekt z dodatkiem mieszaniny pulpy siarkowej w dawce II z osadem pofermentacyjnym ($23,51 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), zaś istotnie najmniejszą obiekty z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce I i II (odpowiednio $9,44 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i $13,55 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) oraz mieszanin pulpy siarkowej w dawce I z materiałami organicznymi ($10,62\text{-}13,40 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) (Tabela 21). W glebie ciężkiej, po zakończeniu doświadczenia inkubacyjnego, wśród obiektów z dodatkiem badanych materiałów istotnie największą zawartość siarki siarczanowej stwierdzono w obiekcie z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce II ($25,81 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) i jej mieszanin z obornikiem granulowanym ($26,99 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) i osadem pofermentacyjnym ($29,46 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) (Tabela 22), zaś istotnie najmniejszą – w obiekcie z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce I i jej mieszanin z materiałami organicznymi ($15,16\text{-}16,78 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$).

Tabela 21. Zawartość siarki siarczanowej w glebie bardzo lekkiej w trakcie doświadczenia inkubacyjnego

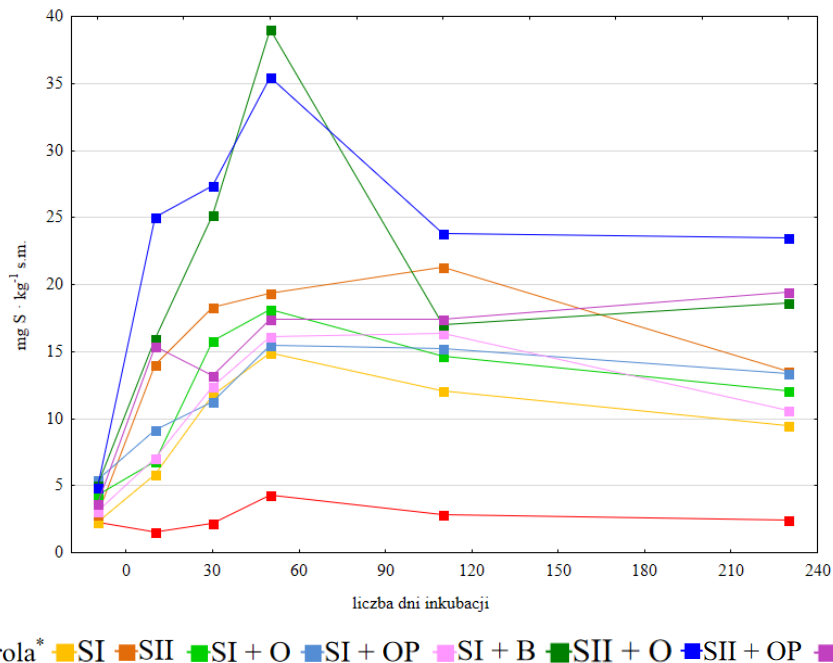
Obiekt*	Liczba dni inkubacji					
	0	15	30	60	120	240
	mg S · kg ⁻¹ s.m. ± SD					
Kontrola	2,25 ^{a**} ± 0,41	1,58 ^a ± 0,23	2,18 ^a ± 0,19	4,28 ^{abc} ± 0,93	2,81 ^{abc} ± 0,11	2,40 ^{ab} ± 0,36
SI	2,29 ^{ab} ± 0,36	5,82 ^{abcde} ± 0,70	11,76 ^{ghij} ± 3,36	14,88 ^{hijklmnop} ± 1,96	12,10 ^{ghijk} ± 1,33	9,44 ^{efg} ± 0,49
SII	2,82 ^{abc} ± 0,56	13,98 ^{hijklmn} ± 1,4	18,29 ^{nopq} ± 0,99	19,36 ^{pq} ± 6,11	21,31 ^{qr} ± 3,40	13,55 ^{ghijklm} ± 0,21
SI + O	4,32 ^{abc} ± 1,06	6,83 ^{bcdef} ± 0,05	15,80 ^{ijklmno} ± 1,95	18,15 ^{nopq} ± 1,74	14,63 ^{hijklmno} ± 1,75	12,04 ^{ghijk} ± 2,09
SI + OP	5,47 ^{abcde} ± 0,17	9,19 ^{defg} ± 1,19	11,25 ^{ghi} ± 0,30	15,45 ^{ijklmno} ± 1,97	15,25 ^{ijklmno} ± 2,64	13,40 ^{ghijklm} ± 0,96
SI + B	3,09 ^{abc} ± 0,22	7,03 ^{cdef} ± 2,30	12,40 ^{ghijkl} ± 0,67	16,14 ^{ijklmno} ± 3,33	16,40 ^{klmnop} ± 1,91	10,62 ^{fgh} ± 0,98
SII + O	5,02 ^{abcd} ± 0,10	15,93 ^{ijklmno} ± 3,40	25,20 ^{rs} ± 4,44	39,04 ^t ± 3,52	17,00 ^{lmnopq} ± 1,15	18,62 ^{opq} ± 1,84
SII + OP	4,86 ^{abcd} ± 0,77	25,03 ^{rs} ± 3,33	27,37 ^s ± 4,34	35,48 ^t ± 6,50	23,80 ^{rs} ± 2,31	23,51 ^{rs} ± 3,79
SII + B	3,65 ^{abc} ± 0,41	15,36 ^{ijklmno} ± 2,85	13,21 ^{ghijklm} ± 2,21	17,38 ^{mnopq} ± 3,86	17,40 ^{mnopq} ± 1,83	19,41 ^{pq} ± 0,42

*, ** patrz Tabela 19

Tabela 22. Zawartość siarki siarczanowej w glebie ciężkiej w trakcie doświadczenia inkubacyjnego

Obiekt*	Liczba dni inkubacji					
	0	15	30	60	120	240
	mg S · kg ⁻¹ s.m. ± SD					
Kontrola	6,36 ^{ab**} ± 0,08	6,64 ^{ab} ± 0,94	8,97 ^{bcd} ± 0,47	9,69 ^{cde} ± 0,30	5,26 ^a ± 0,78	6,79 ^{ab} ± 0,88
SI	6,44 ^{ab} ± 0,09	9,83 ^{cdef} ± 0,97	20,73 ^{mn} ± 0,88	29,64 ^{rstu} ± 2,99	16,42 ^{jk} ± 1,05	15,54 ^{ij} ± 1,84
SII	8,46 ^{bc} ± 0,43	13,46 ^{ghi} ± 1,03	39,32 ^{vw} ± 1,16	50,61 ^y ± 1,95	29,09 ^{rst} ± 0,42	25,81 ^{pq} ± 0,95
SI + O	8,67 ^{bc} ± 0,66	12,13 ^{efg} ± 0,60	28,93 ^{rs} ± 2,28	38,03 ^v ± 2,43	19,98 ^{lmn} ± 1,99	15,19 ^{hij} ± 0,84
SI + OP	8,94 ^{bcd} ± 0,49	11,59 ^{defg} ± 0,82	24,18 ^{op} ± 1,43	28,21 ^{qrs} ± 0,56	17,68 ^{jkl} ± 0,61	15,16 ^{hij} ± 0,31
SI + B	6,86 ^{abc} ± 0,16	8,96 ^{bcd} ± 0,36	23,56 ^{op} ± 2,20	28,31 ^{qrs} ± 2,12	17,10 ^{jk} ± 2,28	16,78 ^{jk} ± 0,69
SII + O	8,43 ^{bc} ± 0,32	12,64 ^{gh} ± 0,61	41,16 ^w ± 2,81	50,83 ^y ± 3,15	30,14 ^{stu} ± 2,25	26,99 ^{qr} ± 1,11
SII + OP	7,16 ^{abc} ± 0,33	18,73 ^{klm} ± 0,99	43,89 ^x ± 2,56	53,55 ^z ± 2,04	32,36 ^u ± 0,80	29,46 ^{rst} ± 1,02
SII + B	7,57 ^{abc} ± 0,38	12,54 ^{fgh} ± 0,72	38,07 ± 3,78	49,65 ^y ± 3,07	31,88 ^{tu} ± 2,17	21,96 ^{no} ± 1,82

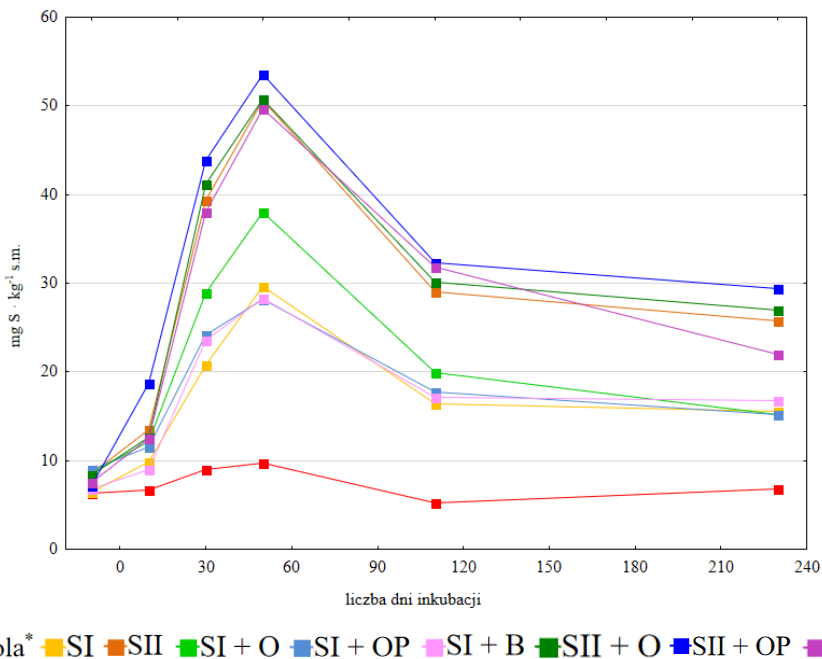
*, ** patrz Tabela 19



■ Kontrola* ■ SI ■ SII ■ SI + O ■ SI + OP ■ SI + B ■ SII + O ■ SII + OP ■ SII + B

Ryc. 23. Kierunek zmian zawartości siarki siarczanowej w glebie bardzo lekkiej w trakcie doświadczenia inkubacyjnego

* patrz Tabela 19



■ Kontrola* ■ SI ■ SII ■ SI + O ■ SI + OP ■ SI + B ■ SII + O ■ SII + OP ■ SII + B

Ryc. 24. Kierunek zmian zawartości siarki siarczanowej w glebie ciężkiej w trakcie doświadczenia inkubacyjnego

* patrz Tabela 19

W przeprowadzonym doświadczeniu wykazano wpływ dawki siarki na zawartość przyswajalnej formy tego pierwiastka w obu glebach (niezależnie od dodatku materiału organicznego). W trakcie doświadczenia, zawartość siarki siarczanowej w glebie z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce II (dla gleby bardzo lekkiej – $40 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby, a dla gleby ciężkiej $60 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby) i jej mieszanin z materiałami organicznymi była istotnie większa lub porównywalna niż zawartości tego pierwiastka w glebie z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce I (dla gleby bardzo lekkiej – $20 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby, a dla gleby ciężkiej $30 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby) i jej mieszanin z materiałami organicznymi (Tabele 21 i 22).

W porównaniu do obiektów nawożonych tylko pulpą siarkową, stwierdzono korzystne oddziaływanie materiałów organicznych na zawartość siarki siarczanowej w obu badanych glebach. Istotnie większą wartością tego parametru cechowały się zwłaszcza obiekty z podwójną dawką pulpy siarkowej (Tabele 21 i 22).

W badaniach własnych stwierdzono, że aplikacja pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi miała wpływ na zawartość siarki siarczanowej w inkubowanym materiale glebowym. Po upływie 240 dni od dnia ich aplikacji, w odniesieniu do kontroli, zawartość siarki siarczanowej w obu glebach uległa istotnemu zwiększeniu. Podobnie jak w badaniach własnych, również Wen i in. [2001], Yang i in. [2010], Degryse i in. [2018] i Tabak i in. [2020] odnotowali zwiększenie zawartości S-SO₄ w glebie po zastosowaniu siarki elementarnej oraz zwrócili uwagę na to, iż transformacja S⁰ do S-SO₄ jest procesem postępującym stopniowo. Na efektywność i dynamikę przemian siarki elementarnej w glebie wpływa rozmiar cząsteczek S⁰ i stopień ich rozproszenia w glebie, a także właściwości gleby takie jak temperatura, wilgotność, odczyn, struktura i zasobność w materię organiczną, które to kształtują liczebność, strukturę i aktywność populacji organizmów utleniających siarkę [Lucheta i Lambais 2012]. Szybkość utleniania zwiększa się wraz z malejącą średnicą cząsteczek S⁰, co wynika ze zwiększającej się powierzchni kontaktu dostępnej do utleniania [Wen i in. 2001]. Jednakże jej zastosowanie w formie proszku, w praktyce może powodować pewne trudności, ze względu na podatność na pylenie i potencjalne właściwości wybuchowe. Dlatego S⁰ zwykle jest aplikowana w formie granulowanej [Casteel i in. 2019]. Proces utleniania S⁰ ustaje w niskiej temperaturze (<4°C), a jego intensywność znacząco się zwiększa wraz ze zwiększającą się temperaturą do maksymalnie ~ 40°C, przy czym temperatura sprzyjająca maksymalnej wydajności utleniania S⁰ mieści się w przedziale od 30°C do 40°C [Germida i Janzen 1993, Jaggi i in. 1999, Yang

i in. 2010 za Weir, 1975)]. Ponadto ilość uwolnionej S-SO₄ w początkowym okresie jest większa w wyższej temperaturze [Wen i in. 2001]. Zarówno w warunkach niedostatecznego, jak i nadmiernego uwilgotnienia gleby, utlenianie S⁰ jest ograniczone, przy czym wartość zbliżoną do pojemności polowej gleby uznaje się za optymalną dla sprawnej przemiany S⁰, gdyż pozwala na dobre napowietrzenie gleby [Lucheta i Lambais 2012 za Wainwright 1984]. W warunkach małego uwilgotnienia gleby, spowolnienie transformacji siarki wynika z niewystarczającej ilości wody dla zaspokojenia potrzeb drobnoustrojów glebowych, co z kolei wpływa na ich aktywność, oraz ograniczonej dla nich dostępności cząsteczek S⁰, które są hydrofobowe. Natomiast przy nadmiernym uwilgotnieniu, transformacja S⁰ jest spowolniona niewystarczającą podażą tlenu [Germida i Janzen 1993]. Jak podają Jaggi i in. [1999] i Zhou i in. [2002], efektywność utleniania S⁰ zmniejsza się wraz ze zmniejszającą się wartością pH gleby i jest najmniejsza w glebie kwaśnej. Duże stężenie jonów, zarówno anionów jak i kationów, w roztworze glebowym hamuje aktywność organizmów utleniających S⁰, ze względu na wysokie ciśnienie osmotyczne [Harahuc i in. 2000, Yang i in. 2010]. Natomiast większa efektywność utleniania S⁰ w glebie o odczynie alkalicznym wynika z większej zawartości CaCO₃, który stymuluje omawiany proces [Lettl i in. 1981]. Wartość pH gleby jest istotna także z punktu widzenia dostępności uwolnionych jonów S-SO₄, których adsorpcja przez fazę stałą gleby zachodzi silniej w środowisku kwaśnym [Szulc i in. 2004]. Jak podaje Kamprath i in. [1956], wyraźne zmniejszenie intensywności tego zjawiska można zaobserwować po zwiększeniu wartości pH gleby z 5,0 do 6,0. W glebach piaszczystych, charakteryzujących się słabą strukturą, wydajność utleniania S⁰ jest zwykle mniejsza i zwiększa się wraz ze zwiększającą się zawartością frakcji ilowej [Fawzi Abed 1976], co może być następstwem zmienności warunków uwilgotnienia i napowietrzenia [Germida Janzen 1993]. Materia organiczna stymuluje utlenianie S⁰, dlatego nawożenie siarką elementarną w połączeniu z materiałami organicznymi daje lepsze efekty niż jej samodzielna aplikacja. Wynika to z dostępności węgla i energii dla organizmów przeprowadzających proces przemiany [Lawrence i Germida 1988, Cifuentes i Lindemann 1993].

Podobnie jak w badaniach własnych, zmniejszanie się zawartości S-SO₄ po osiągnięciu maksymalnego poziomu (w 60-tym dniu inkubacji), w trakcie doświadczenia inkubacyjnego stwierdzili także Jaggi i in. [1999]. Jak zaznaczyli Autorzy, taka sytuacja może być efektem zmieniającej się aktywności mikrobiologicznej gleby. O większej zawartości siarki siarczanowej, po zastosowaniu siarki elementarnej w połączeniu z materiałami organicznymi w porównaniu

do aplikacji tylko siarki elementarnej, donosi także Cifuentes i Lindemann [1993]. Jak wykazano w badaniach własnych, zastosowanie siarki elementarnej może znacząco zwiększyć zasobność gleby w łatwo dostępną formę siarczanową. Mimo, że siarka to ważny składnik pokarmowy, jej nadmiar w środowisku może być toksyczny dla roślin i powodować zanieczyszczenie gleby i wody [Wen i in. 2001, Skwierawska i in. 2008]. Zastosowane w badaniach własnych dawki siarki – $40 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ gleby i $60 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ gleby były duże i doprowadziły do zmiany klasy zasobności w siarkę siarczanową z niskiej do podwyższonej antropogenicznie. Zatem, biorąc pod uwagę aspekty praktyczne, nie proponuje się wprowadzania pulpy siarkowej w tak dużych dawkach, gdyż może to prowadzić do niekorzystnych efektów.

4.2.3. Zawartość węgla organicznego ogółem w glebach

Glebową materia organiczną to niejednorodną mieszaninę złożoną z żywych organizmów zasiedlających glebę oraz resztek organicznych (roślinnych i zwierzęcych) w różnym stadium rozkładu, kształtująca wiele funkcji gleby [Bot i Benites 2005]. Zasoby materii organicznej uznaje się za wskaźnik jakości tego środowiska, a ich zmiany wskazują na poprawność (lub jej brak) zarządzania produkcją w systemie rolniczym [Kuś 2015].

Po 240 dniach inkubacji, zawartość węgla organicznego ogółem w glebie bardzo lekkiej i ciężkiej z dodatkiem pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi była odpowiednio porównywalna i porównywalna lub istotnie większa od zawartości węgla organicznego ogółem w glebie obiektu kontrolnego (bez dodatków), gdzie wyniosła odpowiednio $4,70 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i $10,91 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (Tabela 23). Różnice statystyczne w zawartości tego składnika, zarówno w glebie bardzo lekkiej jak i ciężkiej, wśród obiektów z dodatkiem badanych materiałów były niewielkie i dotyczyły tylko niektórych obiektów. W glebie ciężkiej, w odniesieniu do obiektu kontrolnego, istotną zmianę zawartości węgla organicznego ogółem (zwiększenie) stwierdzono po aplikacji mieszanin pulpy siarkowej w dawce I i II z biowęgłem (odpowiednio $11,80 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i $11,83 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), a także mieszaniny pulpy siarkowej w dawce I z obornikiem granulowanym ($11,87 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) (Tabela 23).

W przeprowadzonym doświadczeniu wykazano, że wpływ dawki siarki na zawartość węgla organicznego ogółem w obu glebach (niezależnie od dodatku materiału organicznego) był niewielki. Zawartość węgla organicznego ogółem w glebie z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce II (dla gleby bardzo lekkiej – $40 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ gleby, a dla gleby ciężkiej

60 mg S · kg⁻¹ s.m. gleby) i jej mieszanin z materiałami organicznymi była z reguły porównywalna do zawartości węgla organicznego ogółem w glebie obiektów z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce I (dla gleby bardzo lekkiej – 20 mg S · kg⁻¹ s.m. gleby, a dla gleby ciężkiej 30 mg S · kg⁻¹ s.m. gleby) i jej mieszanin z materiałami organicznymi (Tabela 23).

Tabela 23. Zawartość węgla organicznego ogółem w materiale glebowym po 240 dniach prowadzenia doświadczenia inkubacyjnego

Obiekt*	Gleba bardzo lekka	Gleba ciężka
	g C · kg ⁻¹ s.m. ± SD	
Kontrola	4,70 ^{abc**} ± 0,35	10,91 ^{ab} ± 0,48
SI	4,42 ^{ab} ± 0,29	10,60 ^a ± 0,25
SII	4,37 ^{ab} ± 0,37	11,22 ^{abc} ± 0,35
SI + O	4,62 ^{abc} ± 0,32	11,87 ^c ± 0,65
SI + OP	4,24 ^a ± 0,16	11,61 ^{bc} ± 0,65
SI + B	4,27 ^a ± 0,23	11,80 ^c ± 0,22
SII + O	5,11 ^c ± 0,35	11,44 ^{bc} ± 0,44
SII + OP	4,91 ^{bc} ± 0,38	11,61 ^{bc} ± 0,29
SII + B	4,66 ^{abc} ± 0,30	11,83 ^c ± 0,12

*, ** patrz Tabela 19

W glebie bardzo lekkiej z reguły nie wykazano istotnej statystycznie zależności zawartości węgla organicznego ogółem od obecności materiałów organicznych (w porównaniu do obiektów nawożonych tylko pulpą siarkową). Natomiast w glebie ciężkiej, stwierdzono istotne zwiększenie zawartości tego składnika po aplikacji materiałów organicznych (zależność ta dotyczyła obiektów z dodatkiem mieszanin pulpy siarkowej pulpy siarkowej w dawce I z materiałami organicznymi) (Tabela 23).

W badaniach własnych stwierdzono, że aplikacja pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi miała niewielki wpływ na zawartość węgla organicznego ogółem w inkubowanym materiale glebowym. W dniu zakończenia doświadczenia, zawartość tego składnika w glebie bardzo lekkiej z dodatkiem badanych materiałów była porównywalna do zawartości oznaczonej w glebie obiektu kontrolnego (bez dodatków). W glebie ciężkiej istotna zmiana zawartości węgla organicznego ogółem, w odniesieniu do obiektu kontrolnego (bez dodatków), dotyczyła tylko niektórych obiektów. Podobnie jak w badaniach własnych, niewielki wpływ zastosowanych materiałów na zawartość węgla organicznego w inkubowanym materiale glebowym stwierdzili także Tambone i Adani [2017]. Autorzy stwierdzili, że podczas

całego okresu doświadczenia inkubacyjnego (90 dni), w porównaniu do gleby obiektu kontrolnego (bez dodatków) i gleby obiektu z dodatkiem mocznika (gleby tych obiektów zawierały 13,6-15,3 g C · kg⁻¹ s.m.), obiekty nawożone materiałami organicznymi (kompostem z pozostałości lignocelulozowych i frakcji organicznej stałych odpadów komunalnych, osadem pofermentacyjnym i ustabilizowanym osadem ściekowym) cechowały się większą zawartością C organicznego (14,2-16,4 g · kg⁻¹ s.m.). Jednakże oznaczone różnice statystyczne były niewielkie i dotyczyły tylko niektórych obiektów. Autorzy stwierdzili, że w miarę upływu czasu (pomimo wahań w poszczególnych terminach poboru próbek), wartość zawartości tego składnika w glebie wszystkich obiektów wykazywała tendencję spadkową. Odmienne wyniki uzyskali Olowoboko i in. [2018]. Autorzy po przeprowadzeniu 8-tygodniowego doświadczenia inkubacyjnego stwierdzili, że gleba obiektów z dodatkiem wysuszonego obornika (bydłęcego, koziego i kurzego), popiołu z tych materiałów i nawożenia mineralnego NPK z reguły cechowała się większą zawartością C organicznego niż gleba obiektu kontrolnego (bez dodatków). Zmiana zawartości węgla organicznego ogółem jest czułym wskaźnikiem zmian zachodzących w środowisku glebowym, opisującym intensywność procesów w nim zachodzących i wskazującym na zmiany zawartości materii organicznej [Kononowa 1968, Mazur i Mazur 2015].

Materia organiczna odgrywa istotną rolę w kształtowaniu właściwości chemicznych, fizycznych i biologicznych gleby. Rozważając aspekty istotne z punktu widzenia produkcji roślinnej, stanowi ona źródło składników pokarmowych dla roślin oraz czynnik wspomagający utrzymanie stanowiska w odpowiedniej kulturze [Bot i Benites 2005]. Materia organiczna uczestniczy w tworzeniu struktury agregatowej gleby, a tym samym kształtuje panujące w niej warunki wodne i powietrzne. Zwiększenie zasobów materii organicznej w glebie prowadzi zwykle do zwiększenia jej pojemności wodnej oraz poprawy warunków termicznych. Związki próchniczne wykazują dużą zdolność retencji wody, a ich ciemna barwa sprzyja intensyfikacji pochłaniania energii słonecznej przez glebę. Zwiększona absorpcja promieniowania i poprawa uwilgotnienia gleby przyspiesza wschody roślin i wspomaga procesy mikrobiologiczne [Grzebisz 2008]. Obecność licznych grup funkcyjnych (m.in. karboksylowej, fenolowej, alkoholowej, aminowej, amidowej) w strukturze związków próchnicznych kształtuje ich zdolność do zatrzymywania jonów. Pierwiastki są w ten sposób chronione przed wymyciem i mogą zostać pobrane przez rośliny po przejściu do roztworu glebowego. Poprzez zdolności sorpcyjne, związki próchniczne determinują właściwości buforowe gleby, wspomagając utrzymanie jej stałego

odczynu, równowagi z roztworem glebowym oraz ograniczają ruchliwość metali ciężkich, a także nieorganicznych i organicznych związków toksycznych [Baldock i Nelson 2000]. Materia organiczna stanowi rezerwar składników pokarmowych dla roślin (pierwiastki mogą przejść w formę przyswajalną na drodze mineralizacji związków organicznych). Jest ona również źródłem energii i składników pokarmowych dla mikroorganizmów kontrolujących procesy zachodzące w glebie. Gleba zasobna w związki próchniczne cechuje się z reguły większą liczebnością i różnorodnością zasiedlających ją organizmów – często antagonistów patogenów [Kuś 2015]. Ponadto, materia organiczna to istotny rezerwar węgla organicznego, kontrolujący zawartość dwutlenku węgla w atmosferze – jednego z głównych gazów cieplarnianych. Kierunek jej przemian decyduje o sekwestracji/uwalnianiu tego składnika do atmosfery, wpływając na globalny klimat [Van-Camp i in. 2004].

Przeprowadzone w ramach omawianych badań własnych oznaczenie zawartości węgla organicznego ogółem przedstawia ogólny obraz zmian zachodzących w glebie. Należy zaznaczyć, że organiczne związki węgla wchodzące w jego całkowitą pulę są różnorodne i cechują się specyficznym charakterem. Aby uzyskać bardziej szczegółowe informacje, wskazane jest poznanie składu ilościowego i jakościowego związków próchnicznych. W skład substancji próchnicznych wchodzi resztki organiczne znajdujące się w różnym stadium rozkładu. Wyróżnia się substancje próchniczne nieswoiste i swoiste. Nieswoiste substancje próchniczne stanowią 10-15% ogólnej puli materii organicznej [Kononowa 1968]. Są to słabo lub całkowicie niezhumifikowane resztki organiczne, a także produkty powstałe w mikrobiologicznym procesie resyntezy prostych połączeń. Składają się z dobrze scharakteryzowanej klasy prostych lub złożonych związków organicznych (białka, aminokwasy, cukry), stanowią główne źródło pożywienia dla organizmów glebowych [Bot i Benites 2005]. Swoiste substancje próchniczne (próchnica, humus) stanowią około 85-90% ogólnej puli materii organicznej [Kononowa 1968]. Jest to najważniejsza część glebowej materii organicznej. Składa się z bezpostaciowego kompleksu wysokocząsteczkowych związków organicznych odpornych na rozkład, o zmiennym składzie chemicznym, kształcie i rozmiarze. Związki te wykazują charakter kwaśny, barwę od żółtej do czarnej, a ich cechą wspólną jest obecność w strukturze węgla pochodzenia organicznego, którego udział wynosi około 58%. Swoiste substancje próchniczne powstają w wyniku rozkładu i transformacji szczątków roślinnych i zwierzęcych (humifikacja). Ze względu na złożoną budowę i silne połączenie z mineralną fazą gleby, substancje te są z reguły niedostępne dla większości

organizmów [Baldock 2007, Kalisz i in. 2010, Qi i in. 2019, Kunlanit i in. 2019, Dou i in. 2020]. Wyróżnia się trzy główne frakcje swoistych substancji próchnicznych: kwasy fulwowe, kwasy huminowe i huminy [Zavarzina in. 2002, Bot i Benites 2005]. Kwasy fulwowe i huminowe cechują się podobną strukturą, lecz różną masą cząsteczkową i zawartością grup funkcyjnych [Pérez-Esteban i in. 2019]. Kwasy fulwowe powstają we wczesnym etapie procesu humifikacji, mają jasno żółte lub żółto-brązowe zabarwienie [Bot i Benites 2005]. W porównaniu z pozostałymi frakcjami substancji humusowych, cechują się mniejszą masą cząsteczkową i prostszą, bardziej jednorodną strukturą, a także największą ruchliwością [Gaffney i in. 1996, Schnitzer 1999]. Kwasy huminowe cechują się ubarwieniem ciemnobrązowym do czarnego i właściwościami pośrednimi między kwasami fulwowymi, a huminami. Huminy mają kolor czarny, stanowią grupę najbardziej spolimeryzowanych związków o największym udziale węgla, są najsilniej związane z fazą mineralną gleby [Rutkowska 2004, Bot i Benites 2005].

4.2.4. Aktywność dehydrogenaz w glebach

Gleba to złożony i dynamiczny ekosystem, którego funkcjonalność kształtowana jest przez oddziaływania między parametrami chemicznymi, fizycznymi i biologicznymi [Furtak i in. 2019]. Mikroorganizmy stanowią nieodłączny element środowiska glebowego, kształtujący jego jakość i produktywność [Bai i in. 2019]. Grunty rolne wykazują wysoki stopień zmienności przestrzennej, co może wpływać na aktywność i skład fauny i flory zasiedlającej to środowisko. Różnorodność mikrobiologiczna to kluczowy element odpowiadający za utrzymanie i poprawę jakości gleby, będącej złożonym ekosystemem zasiedlanym przez dużą liczbę mikroorganizmów [Holík i in. 2019]. Ocena ich aktywności życiowej jest przydatnym narzędziem oceny stanu gleby. Naturalne czynniki środowiskowe oraz zabiegi uprawowe, jakim jest poddawana gleba, oddziałują w mniejszym lub większym stopniu na poszczególne elementy jej żyzności, a w szczególności na aktywność mikrobiologiczną.

W dniu rozpoczęcia doświadczenia inkubacyjnego, aktywność dehydrogenaz w glebie bardzo lekkiej mieściła się w przedziale $0,82-1,65 \mu\text{gTPF} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.} \cdot 24\text{h}^{-1}$ (Tabela 24), zaś w glebie ciężkiej mieściła się w przedziale $13,00-19,62 \mu\text{gTPF} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.} \cdot 24\text{h}^{-1}$ (Tabela 25). Wraz z upływem czasu, stwierdzono zmniejszenie aktywności dehydrogenaz w obu glebach (zmniejszenie dotyczyło wszystkich obiektów doświadczenia) (Tabele 24 i 25, Ryc. 25 i 26). W 120 dniu inkubacji, aktywność dehydrogenaz w glebie bardzo lekkiej i ciężkiej mieściła się

w przedziale odpowiednio 0,39-0,84 $\mu\text{gTPF} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.} \cdot 24\text{h}^{-1}$ (Tabela 24) i 2,33-9,49 $\mu\text{gTPF} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.} \cdot 24\text{h}^{-1}$ (Tabela 25). Ze względu na zmniejszanie się aktywności dehydrogenaz w trakcie doświadczenia i małe wartości aktywności oznaczone w 120 dniu inkubacji, zrezygnowano z analiz w ostatnim planowanym terminie poboru próbek (dzień 240).

Aktywność dehydrogenaz w glebie bardzo lekkiej i ciężkiej z dodatkiem pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi istotnie się zmniejszyła w 60 i 120 dniu inkubacji. Oznaczona w tych terminach poboru próbek aktywność dehydrogenaz była z reguły istotnie mniejsza niż aktywność oznaczona w poprzednich terminach poboru próbek (0, 15, 30 dni). Należy zaznaczyć, że istotne zmniejszenie wartości tego parametru w glebie bardzo lekkiej stwierdzono w niektórych obiektach doświadczalnych już w 15 dniu inkubacji materiału glebowego. W glebie ciężkiej do dnia 30 obserwowano wahania wartości tego parametru (aktywność dehydrogenaz w niektórych obiektach istotnie się zmniejszyła lub zwiększyła; wyraźne zwiększenie stwierdzono zwłaszcza w glebie z dodatkiem mieszaniny pulpy siarkowej w dawce I i osadu pofermentacyjnego). W całym okresie prowadzenia doświadczenia inkubacyjnego, w obiekcie kontrolnym (bez dodatków) gleby bardzo lekkiej aktywność dehydrogenaz była mała, nie stwierdzono istotnych statystycznie zmian aktywności tych enzymów. W obiekcie kontrolnym (bez dodatków) gleby ciężkiej, istotną zmianę (zmniejszenie) wartości tego parametru stwierdzono w 60 i 120 dniu inkubacji materiału glebowego.

Tabela 24. Aktywność dehydrogenaz w glebie bardzo lekkiej w trakcie doświadczenia inkubacyjnego

Obiekt*	Liczba dni inkubacji				
	0	15	30	60	120
	$\mu\text{gTPF} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.} \cdot 24\text{h}^{-1} \pm \text{SD}$				
Kontrola	0,95 ^{ghijk**} ± 0,07	0,96 ^{ghijk} ± 0,13	0,92 ^{ghij} ± 0,03	0,78 ^{defgh} ± 0,06	0,72 ^{cdefg} ± 0,05
SI	0,82 ^{defgh} ± 0,10	0,82 ^{defgh} ± 0,01	0,92 ^{ghij} ± 0,05	0,93 ^{ghij} ± 0,14	0,67 ^{bcdef} ± 0,01
SII	0,86 ^{fghi} ± 0,04	0,91 ^{ghij} ± 0,02	0,74 ^{cdefg} ± 0,12	0,65 ^{bcdef} ± 0,04	0,52 ^{abc} ± 0,02
SI + O	1,33 ^{mn} ± 0,24	1,12 ^{klm} ± 0,12	1,01 ^{hijkl} ± 0,16	0,94 ^{ghij} ± 0,09	0,84 ^{efghi} ± 0,05
SI + OP	1,65 ^o ± 0,39	1,42 ⁿ ± 0,15	1,17 ^{klm} ± 0,28	0,85 ^{efghi} ± 0,07	0,67 ^{bcdef} ± 0,06
SI + B	0,82 ^{defgh} ± 0,04	0,83 ^{defghi} ± 0,07	0,73 ^{cdefg} ± 0,09	0,62 ^{bcde} ± 0,04	0,51 ^{abc} ± 0,04
SII + O	1,52 ^{no} ± 0,23	1,21 ^{lm} ± 0,14	1,21 ^{lm} ± 0,15	0,65 ^{bcdef} ± 0,01	0,60 ^{bcd} ± 0,04
SII + OP	1,10 ^{ijkl} ± 0,13	1,06 ^{ijkl} ± 0,15	1,01 ^{hijkl} ± 0,07	0,62 ^{bcde} ± 0,09	0,45 ^{ab} ± 0,06
SII + B	0,82 ^{defgh} ± 0,06	0,83 ^{defghi} ± 0,04	0,66 ^{bcdef} ± 0,05	0,63 ^{bcdef} ± 0,02	0,39 ^a ± 0,02

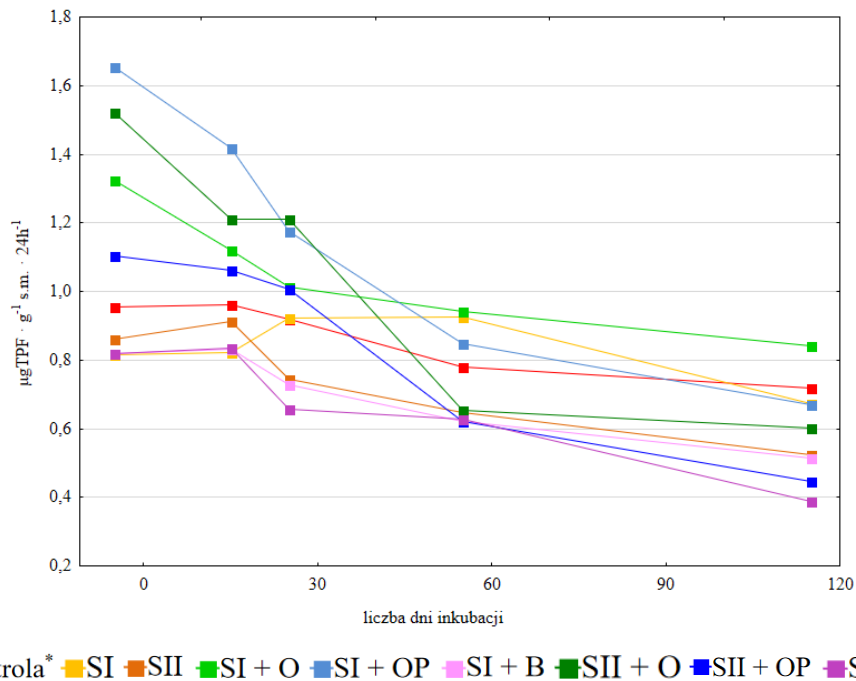
*,** patrz Tabela 19

Tabela 25. Aktywność dehydrogenaz w glebie ciężkiej w trakcie doświadczenia inkubacyjnego

Obiekt*	Liczba dni inkubacji				
	0	15	30	60	120
	$\mu\text{gTPF} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.} \cdot 24\text{h}^{-1} \pm \text{SD}$				
Kontrola	14,70 ^{mnpq**} ± 0,85	15,70 ^{nopqr} ± 2,15	17,00 ^{pqrst} ± 0,20	10,01 ^{fghi} ± 1,38	9,49 ^{efgh} ± 2,47
SI	13,92 ^{klmnop} ± 1,50	16,50 ^{pqrs} ± 2,48	13,19 ^{ijklmno} ± 1,06	13,00 ^{ijklmno} ± 1,91	5,53 ^{bcd} ± 0,41
SII	14,73 ^{mnpq} ± 2,29	15,30 ^{nopq} ± 2,31	10,47 ^{ghij} ± 1,07	8,22 ^{defg} ± 1,10	5,27 ^{bcd} ± 0,64
SI + O	14,46 ^{lmnopq} ± 0,30	19,59 ^{tu} ± 0,20	20,81 ^u ± 2,86	11,80 ^{hijklm} ± 0,74	5,00 ^{abc} ± 0,48
SI + OP	16,10 ^{opqr} ± 2,27	21,10 ^u ± 1,20	31,97 ^v ± 4,56	9,50 ^{efgh} ± 0,47	8,14 ^{defg} ± 0,49
SI + B	15,92 ^{nopqr} ± 0,54	17,09 ^{qrst} ± 0,82	11,05 ^{ghijk} ± 1,02	11,83 ^{hijklm} ± 0,32	6,67 ^{cde} ± 0,42
SII + O	17,16 ^{qrst} ± 0,87	21,19 ^u ± 2,49	18,37 ^{rstu} ± 2,93	13,21 ^{ijklmno} ± 2,02	5,92 ^{bcd} ± 0,89
SII + OP	19,62 ^{tu} ± 1,50	19,30 ^{stu} ± 1,89	15,07 ^{nopq} ± 0,71	9,12 ^{efgh} ± 2,15	3,43 ^{ab} ± 0,08
SII + B	13,00 ^{ijklmno} ± 1,99	12,79 ^{ijklmn} ± 0,03	11,50 ^{hijkl} ± 0,98	7,07 ^{cdef} ± 0,43	2,33 ^a ± 0,17

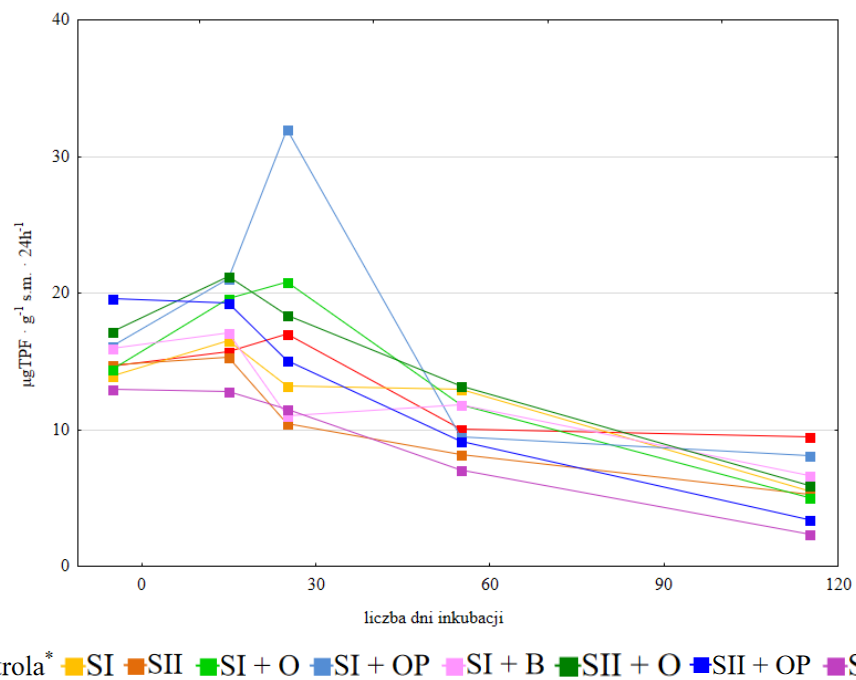
*,** patrz Tabela 19

Plonowanie kukurydzy oraz chemiczne i biologiczne właściwości gleby jako efekt aplikacji pulpy siarkowej



Ryc. 25. Kierunek zmian aktywności dehydrogenaz w glebie bardzo lekkiej w trakcie doświadczenia inkubacyjnego

* patrz Tabela 19



Ryc. 26. Kierunek zmian aktywności dehydrogenaz w glebie ciężkiej w trakcie doświadczenia inkubacyjnego

* patrz Tabela 19

Po 120 dniach inkubacji, aktywność dehydrogenaz w glebie bardzo lekkiej i ciężkiej z dodatkiem pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi była porównywalna lub istotnie mniejsza niż aktywność dehydrogenaz w glebie obiektu kontrolnego (bez dodatków), gdzie wyniosła odpowiednio $0,72 \mu\text{gTPF} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.} \cdot 24\text{h}^{-1}$ i $9,49 \mu\text{gTPF} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.} \cdot 24\text{h}^{-1}$ (Tabele 24 i 25). Zarówno w glebie bardzo lekkiej jak i ciężkiej, po zakończeniu doświadczenia inkubacyjnego różnice statystyczne w aktywności dehydrogenaz wśród obiektów z dodatkiem badanych materiałów były niewielkie i dotyczyły tylko niektórych obiektów. W glebie bardzo lekkiej, w odniesieniu do obiektu kontrolnego, istotną zmianę aktywności dehydrogenaz (zmniejszenie) stwierdzono po aplikacji mieszanin pulpy siarkowej w dawce II z osadem pofermentacyjnym i biowęgłem (odpowiednio $0,45 \mu\text{gTPF} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.} \cdot 24\text{h}^{-1}$ i $0,39 \mu\text{gTPF} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.} \cdot 24\text{h}^{-1}$) (Tabela 24). W glebie ciężkiej, w odniesieniu do obiektu kontrolnego, istotną zmianę aktywności dehydrogenaz (zmniejszenie) stwierdzono w glebie wszystkich obiektów (wartości z zakresu $2,33\text{-}5,92 \mu\text{gTPF} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.} \cdot 24\text{h}^{-1}$), z wyłączeniem gleby obiektu z dodatkiem mieszanin pulpy siarkowej w dawce I z osadem pofermentacyjnym i biowęgłem (Tabela 25).

W przeprowadzonym doświadczeniu wykazano, że wpływ dawki siarki na aktywność dehydrogenaz w obu glebach (niezależnie od dodatku materiału organicznego) był niewielki. W trakcie doświadczenia, aktywność dehydrogenaz w glebie z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce II (dla gleby bardzo lekkiej – $40 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m. gleby}$, a dla gleby ciężkiej $60 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m. gleby}$) i jej mieszanin z materiałami organicznymi była porównywalna lub istotnie mniejsza od aktywności dehydrogenaz w glebie obiektów z dodatkiem pulpy siarkowej w dawce I (dla gleby bardzo lekkiej – $20 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m. gleby}$, a dla gleby ciężkiej $30 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m. gleby}$) i jej mieszanin z materiałami organicznymi (Tabele 24 i 25).

W porównaniu do obiektów nawożonych tylko pulpą siarkową, stwierdzono korzystne oddziaływanie materiałów organicznych (obornika granulowanego i osadu pofermentacyjnego) na aktywność dehydrogenaz w początkowym etapie inkubacji (dzień 0-30). W kolejnych terminach poboru próbek, aktywność dehydrogenaz z reguły nie zależała od obecności materiału organicznego (Tabele 24 i 25).

Stosowanie nawozów mineralnych, organicznych i naturalnych, poprzez wpływ na rozwój roślin i mikroorganizmów, oddziałuje na aktywność enzymatyczną gleby. O kierunku tego oddziaływania decyduje dawka i rodzaj wprowadzonego materiału, typ gleby i rodzaj uprawianej

rośliny [Bielińska i in. 2014]. Nawożenie mineralne, organiczne i naturalne może zwiększyć populację mikroorganizmów zasiedlających glebę, a tym samym aktywność enzymatyczną. Jednakże stosowanie zbyt dużych dawek nawozów azotowych może wykazać efekt ograniczający wobec pewnych grup drobnoustrojów, powodować obniżenie wartości pH gleby i aktywności dehydrogenaz [Natywa i in. 2010, Kwiatkowski i in. 2020]. Dodatkowo, podwyższone stężenie jonów azotanowych w glebie powoduje obniżenie jej aktywności enzymatycznej [Bielińska i in. 2008]. Generalnie, większą działalność stymulującą wobec aktywności enzymatycznej gleby obserwuje się po zastosowaniu nawożenia organicznego i naturalnego (w porównaniu do mineralnego). Ma to związek z obecnością węgla i energii dla organizmów. Należy zaznaczyć, że nie każdy materiał organiczny oddziałuje dodatnio na aktywność mikrobiologiczną gleby [Myśków i in. 1996, Chang i in. 2008, Bielińska i in. 2014]. W badaniach własnych stwierdzono, że aplikacja pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi miała wpływ na aktywność dehydrogenaz w inkubowanym materiale glebowym. Przy czym intensywność tego oddziaływania zależała od składu granulometrycznego gleby i czasu trwania doświadczenia. W początkowym okresie inkubacji (0, 15, 30 dni) stwierdzono korzystne oddziaływanie mieszanin pulpy siarkowej w dawce I i II z obornikiem granulowanym i osadem pofermentacyjnym, których dodatek stymulował aktywność dehydrogenaz, zarówno w glebie bardzo lekkiej, jak i ciężkiej (w glebie obiektów z dodatkiem wymienionych materiałów aktywność dehydrogenaz była z reguły istotnie większa niż w glebie obiektu kontrolnego). Po upływie 120 dni od aplikacji pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi, w odniesieniu do kontroli, zróżnicowanie aktywności dehydrogenaz w glebie bardzo lekkiej było niewielkie, natomiast w glebie ciężkiej aktywność omawianych enzymów z reguły była ograniczona obecnością badanych materiałów. Wraz z upływem czasu, stwierdzono zmniejszanie aktywności dehydrogenaz w inkubowanym materiale glebowym. Podobną zmienność tego parametru w trakcie inkubacji stwierdzili także Mierzwa-Hersztek i in. [2019] i Tabak i in. [2020]. W literaturze prezentowane są zróżnicowane wyniki wpływu wprowadzonych materiałów na aktywność enzymatyczną gleby. Tabak i in. [2020] stwierdzili, że aplikacja pulpy siarkowej stymulowała aktywność dehydrogenaz, a intensywność tego oddziaływania zależała od wartości pH gleby i czasu trwania doświadczenia inkubacyjnego. Autorzy stwierdzili gwałtowne obniżenie wartości tego parametru w ciągu pierwszych 15 dni inkubacji, które postępowało w miarę upływu czasu. Filipek-Mazur i in. [2017] stwierdzili, że wpływ zastosowanego nawożenia mineralnego NPKS na aktywność dehydrogenaz w glebie

dwuletniego doświadczenia polowego był mały. W I roku badań nie stwierdzono istotnego statystycznie wpływu wykonanego zabiegu na wartość omawianego parametru. W II roku badań stwierdzono, że aktywność dehydrogenaz w glebie nawożonej NPK (bez S) była istotnie mniejsza (o 18%) w porównaniu do wartości oznaczonej w glebie obiektu kontrolnego (bez nawożenia), gdzie wyniosła $61,9 \mu\text{g TPF} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.} \cdot \text{h}^{-1}$. Wśród pozostałych obiektów nie stwierdzono istotnych różnic w wartości omawianego parametru. Gupta i in. [1988] po 5 latach corocznego stosowania siarki elementarnej przy dwóch poziomach intensywności ($22 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ lub $44 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$) stwierdzili zmniejszenie aktywności dehydrogenaz (oznaczono odpowiednio $51,4 \mu\text{g TPF} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 24\text{h}^{-1}$ i $19,7 \mu\text{g TPF} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 24\text{h}^{-1}$, podczas gdy aktywność gleby obiektu kontrolnego wyniosła $95,3 \mu\text{g TPF} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 24\text{h}^{-1}$). Yang i in. [2007] wykazali natomiast, że wielokrotne stosowanie S^0 zwiększa populację i aktywność organizmów glebowych. Siwik-Ziomek i Szczepanek [2019] stwierdziły, że aktywność dehydrogenaz to parametr wrażliwy na nawożenie mineralne NPKS. Zastosowany zabieg prowadził do zwiększenia produkcji biomasy, pośrednio wpływając na zwiększenie ilości wydzielin systemu korzeniowego roślin, a tym samym zwiększając aktywność biochemiczną gleby. Jednocześnie Autorki stwierdziły, że zwiększenie dawki azotu (ze $144 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$ do $180 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$) skutkowało ograniczeniem aktywności mikroorganizmów glebowych. Można to tłumaczyć nagromadzeniem toksycznego amoniaku bądź zmniejszeniem wartości pH gleby [Chang i in. 2008, Siwik-Ziomek i Szczepanek 2019]. Dodatkowo, obniżenie aktywności dehydrogenaz w glebie może wynikać z niedoboru podatnych na rozkład substratów węglowych i wyczerpania się zasobów składników pokarmowych [Scherer i in. 2011, Cenini i in. 2016, Siczek i in. 2020]. Ros [2003] podaje, że po wyczerpaniu się zasobów substancji organicznej, aktywność drobnoustrojów w glebie jest podtrzymywana głównie przez wydzieliny korzeniowe roślin, stanowiące w takiej sytuacji kluczowe źródło energii. Autor podaje, że po zastosowaniu nawożenia organicznego (świeżą masą miejskich odpadów organicznych, kompostem z miejskich odpadów organicznych i mieszaniną świeżej masy miejskich odpadów organicznych ze słomą), aktywność dehydrogenaz w glebie dwuletniego doświadczenia polowego istotnie się zwiększyła, w porównaniu do obiektu kontrolnego (bez nawożenia). Ponadto, dla utrzymania wysokiej aktywności enzymatycznej gleby, poza wysoką zawartością materii organicznej, równie istotna jest jej jakość, ponieważ stanowi źródło energii dla drobnoustrojów podczas ich rozwoju i produkcji enzymów. Również Garcia-Gil i in. [2000] stwierdzili, że aktywność dehydrogenaz w glebie zależała od zastosowanego nawożenia

i układała się w szeregu obornik < kompost z komunalnych odpadów stałych < obiekt kontrolny (bez nawożenia) < nawożenie mineralne NPK. Shah i in. [2017], po przeprowadzeniu doświadczenia inkubacyjnego stwierdzili, że aktywność mikrobiologiczna gleby zwiększała się wraz ze zwiększającymi się dawkami biowęgla (0, 5, 10 i 20 Mg · ha⁻¹).

Aktywność biologiczna gleby jest pochodną procesów chemicznych i biologicznych w niej zachodzących i jest ściśle związana z metabolizmem bytujących w niej organizmów żywych. Organizmy te produkują enzymy. Wyróżnia się egzoenzymy (wydalane) i endoenzymy (aktywne w komórce – na drodze procesów litycznych uwalniane do gleby, gdzie niektóre z nich również mogą działać). Największym źródłem enzymów glebowych są mikroorganizmy [Russel 2005, Brennan i Acosta-Martinez 2019].

Mikroorganizmy zasiedlające glebę i wydzielane przez nie enzymy uczestniczą w 80-90% reakcji zachodzących w tym środowisku [Furtak i in. 2019 za Nannipieri i in. 2003]. Enzymy glebowe odpowiadają za mineralizację substancji organicznej, powstawanie i rozkład próchnicy oraz kształtowanie struktury gleby [Bai i in. 2019]. Uczestniczą w krążeniu pierwiastków biogennych (węgla, azotu, fosforu i siarki), przekształcając złożone związki organiczne w formy przyswajalne dla organizmów żywych. Biorą udział w rozkładzie substancji zanieczyszczających glebę oraz ograniczają aktywność fitopatogenów, przez co sprzyjają zdrowotności i produktywności roślin. Ponadto, uczestniczą w procesie wiązania azotu cząsteczkowego występującego w powietrzu, nitryfikacji, denitryfikacji, a także wielu innych procesach [Gałązka i in. 2016, Siwik-Ziomek i Szczepanek 2019]. Ponieważ społeczność drobnoustrojów kształtuje różne funkcje gleby, a właściwości gleby z kolei wpływają na drobnoustroje, istnieje ścisły związek między glebą, a drobnoustrojami [Wang i in. 2018].

Dehydrogenazy to enzymy należące do grupy enzymów – oksydoreduktaz. Występują powszechnie w glebie, jako integralna część nienaruszonych komórek, stanowią element metabolizmu oddechowego organizmów. Zlokalizowane są w cytoplazmie bądź specyficznych strukturach powstałych z błon cytoplazmatycznych. Wskazują na obecność aktywnych fizjologicznie mikroorganizmów tlenowych oraz beztlenowych. Nie kumulują się pozakomórkowo w glebie, a ich aktywność uzależniona jest od całej populacji drobnoustrojów zasiedlających pedosferę [Siwik-Ziomek i Szczepanek 2019]. Wykazują dużą wrażliwość na oddziaływanie czynników środowiskowych. Rola dehydrogenaz polega na biologicznym utlenieniu materii organicznej w glebie, poprzez transport wodoru z podłoża organicznego do akceptora

nieorganicznego. Enzymy te jako akceptor elektronów mogą wykorzystywać nie tylko cząsteczkę tlenu, ale także związki obecne w komórkach mikroorganizmów beztlenowych [Curyło i Telesiński 2020]. Ocena aktywności dehydrogenaz służy do monitorowania intensywności metabolizmu oddechowego mikroorganizmów, głównie bakterii, grzybów i promieniowców. Jest to czuły wskaźnik zmian jakości gleby, wywołanych oddziaływaniem czynników biotycznych i abiotycznych. Aktywność dehydrogenaz uznawana jest za wskaźnik ogólnej aktywności biologicznej gleby, wskazujący na stabilność ekosystemu [Ciarkowska i Gambuś 2004, Song i in. 2018, Niewiadomska i in. 2020].

4.3. Doświadczenie polowe

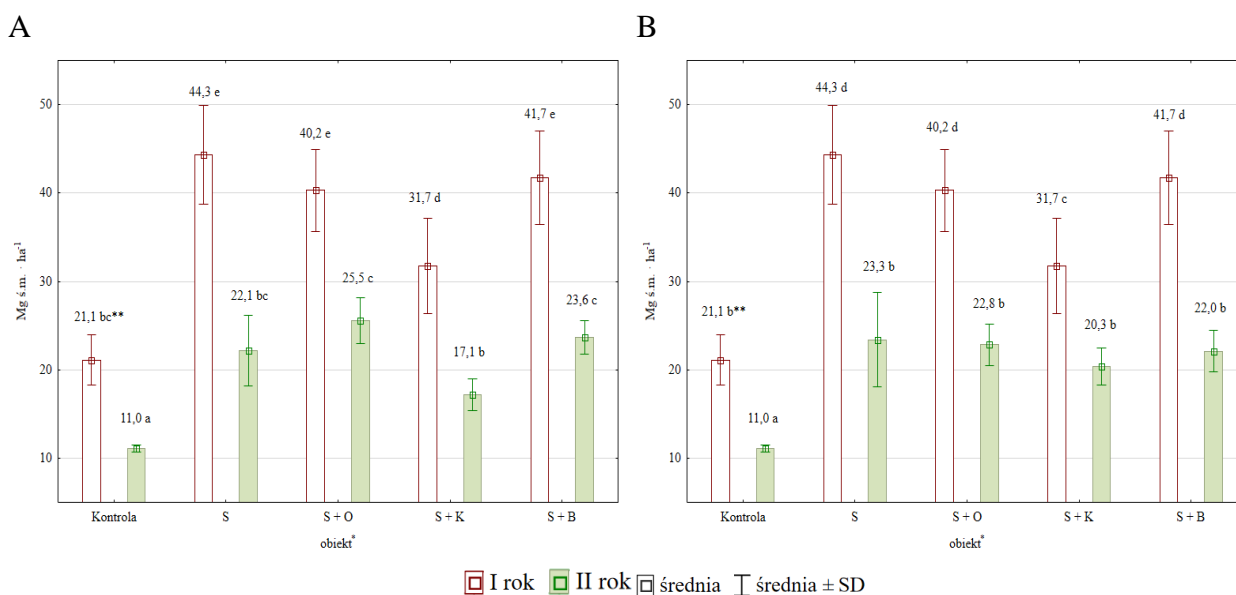
4.3.1. Wielkość i skład chemiczny plonu kukurydzy

4.3.1.1. Wielkość plonu kukurydzy

Kukurydza (*Zea mays L.*) należy do najczęściej uprawianych roślin na świecie, zaraz po ryżu (*Oriza sativa L.*) i pszenicy (*Triticum aestivum L.*) [Tandzi i in. 2018]. W 2018 roku na świecie zboża uprawiano na obszarze ponad 728 mln ha, z czego ponad 193 mln ha przeznaczono pod uprawę kukurydzy. Wielkość produkcji wyniosła ponad 1,1 mld Mg przy wydajności $5,92 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$ [FAO Statistical...]. Wśród producentów kukurydzy na świecie, Polska znajduje się na 29 miejscu. W 2018 r. pod uprawę kukurydzy przeznaczono ponad 645 tys. ha, uzyskując plon 3,86 mln Mg, przy wydajności $5,98 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$ [FAO Statistical...]. Zaraz po pszenicy i pszenżycie, kukurydza to najczęściej uprawiane zboże w Polsce. Zarówno w Polsce, jak i na świecie, uprawa z przeznaczeniem na ziarno dominuje w areale zasiewów tej rośliny.

W badaniach własnych stwierdzono, że zastosowane nawożenie miało istotny wpływ na plonowanie kukurydzy. W I roku badań plon świeżej masy części nadziemnych roślin nawożonych był 1,5-2,1-krotnie większy niż plon roślin kontrolnych (nienawożonych), gdzie wyniósł $21,1 \text{ Mg} \text{ ś.m.} \cdot \text{ha}^{-1}$ (Ryc. 27A). Istotnie największe plony uzyskano na glebie z dodatkiem pulpy siarkowej ($44,3 \text{ Mg} \text{ ś.m.} \cdot \text{ha}^{-1}$) oraz jej mieszanin z obornikiem ($40,2 \text{ Mg} \text{ ś.m.} \cdot \text{ha}^{-1}$) i biowęglem ($41,7 \text{ Mg} \text{ ś.m.} \cdot \text{ha}^{-1}$) (Ryc. 27A). Istotnie mniejszy plon, w porównaniu do wymienionych powyżej obiektów, uzyskano na glebie nawożonej mieszaniną pulpy siarkowej

i kompostu z odpadów zielonych ($31,7 \text{ Mg } \acute{s}.m. \cdot \text{ha}^{-1}$) (Ryc. 27A), przy czym wielkość uzyskanego plonu była istotnie większa w porównaniu do plonu zebranego z gleby obiektu kontrolnego.



Ryc. 27. Plon świeżej masy części nadziemnych kukurydzy: A – coroczne stosowanie siarki i materiałów organicznych, B – działanie następcze siarki i materiałów organicznych

* zgodnie ze schematem doświadczenia (patrz rozdział 3.3.2.)

** dla danej strategii nawożenia, wartości średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie statystycznie przy poziomie istotności $\alpha \leq 0,05$; według testu Duncana

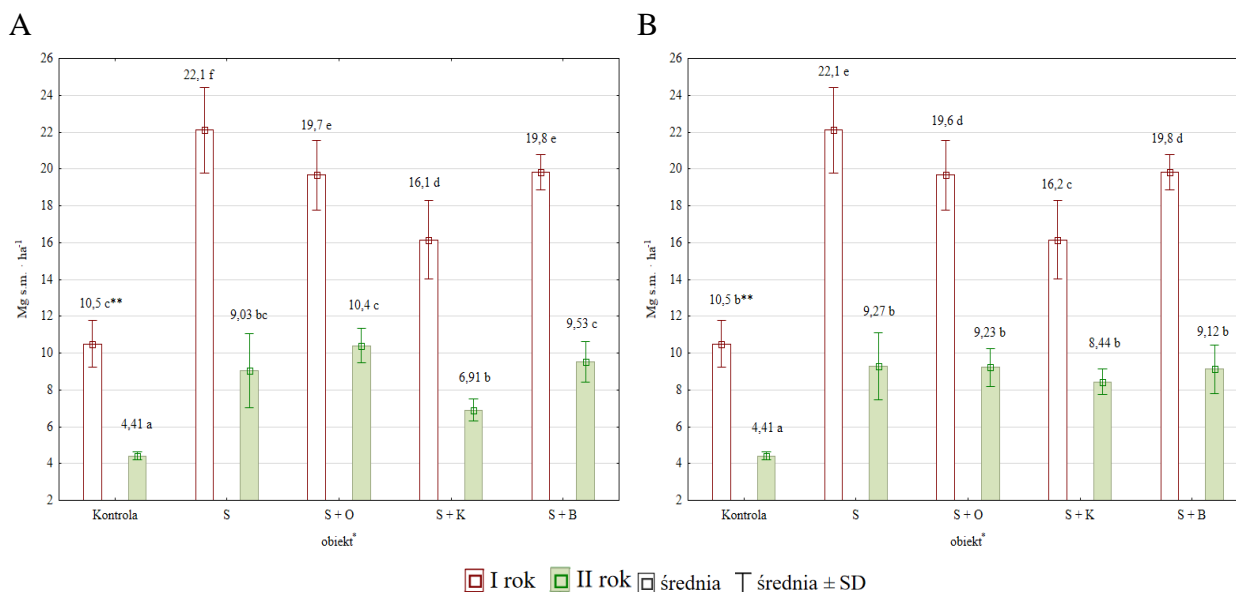
W II roku badań, ze względu na niekorzystne warunki pogodowe i szkody spowodowane przez dziki i ptaki, plon kukurydzy był średnio o około $16 \text{ Mg } \acute{s}.m. \cdot \text{ha}^{-1}$ mniejszy niż w roku poprzednim.

Po powtórnym nawożeniu pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi, plon świeżej masy części nadziemnych kukurydzy był 1,5-2,3-krotnie większy niż plon roślin kontrolnych, który wynosił $11,0 \text{ Mg } \acute{s}.m. \cdot \text{ha}^{-1}$ (Ryc. 27A). Na glebie obiektów nawożonych pulpą siarkową i jej mieszaninami z obornikiem i biowęgłem uzyskano istotnie największe plony, odpowiednio $22,1 \text{ Mg } \acute{s}.m. \cdot \text{ha}^{-1}$, $25,5 \text{ Mg } \acute{s}.m. \cdot \text{ha}^{-1}$ i $23,6 \text{ Mg } \acute{s}.m. \cdot \text{ha}^{-1}$ (Ryc. 27A). Najślabszy efekt plonotwórczy ponownie stwierdzono na glebie obiektu nawożonego mieszaniną pulpy siarkowej i kompostu z odpadów zielonych, przy czym uzyskany plon był istotnie większy od plonu roślin kontrolnych.

W efekcie następczego działania zastosowanego nawożenia pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi, plon świeżej masy części nadziemnych kukurydzy był około 2-krotnie większy niż plon roślin kontrolnych i wynosił $20,3\text{-}23,3 \text{ Mg } \acute{s}.m. \cdot \text{ha}^{-1}$ (Ryc. 27B). Nie

stwierdzono istotnej statystycznie różnicy w wielkości uzyskanego plonu między poszczególnymi nawożonymi obiektami.

W I roku badań plon suchej masy części nadziemnych roślin nawożonych pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi mieścił się w przedziale 16,1-22,1 Mg s.m. · ha⁻¹, natomiast plon roślin kontrolnych wyniósł 10,5 Mg s.m. · ha⁻¹ (Ryc. 28A). W II roku badań, po powtórным nawożeniu pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi, a także w efekcie działania następczego zastosowanego nawożenia, plon suchej masy części nadziemnych kukurydzy mieścił się w przedziale odpowiednio 6,91-10,4 Mg s.m. · ha⁻¹ (Ryc. 28A) i 8,44-9,27 Mg s.m. · ha⁻¹ (Ryc. 28B), natomiast plon roślin kontrolnych wyniósł 4,41 Mg s.m. · ha⁻¹. Stwierdzone między poszczególnymi obiektami zależności dla plonu suchej masy części nadziemnych kukurydzy były podobne jak dla plonu świeżej masy części nadziemnych tej rośliny.



Ryc. 28. Plon suchej masy części nadziemnych kukurydzy: A – coroczne stosowanie siarki i materiałów organicznych, B – działanie następcze siarki i materiałów organicznych

*, ** patrz Ryc. 27

Wielkość i jakość plonu kukurydzy kształtowane są przede wszystkim przez technologię uprawy (przygotowanie stanowiska, gęstość wysiewu, nawożenie, termin zbioru) i warunki środowiskowe (temperatura powietrza atmosferycznego, dostępność wody) [Calviño i in. 2003,

Gołębiewska i Wróbel 2009, Ferreira i in. 2015]. Odpowiednio dobrana strategia zarządzania produkcją ma na celu uzyskanie wysokich plonów o pożądanej jakości [Ferreira i in. 2015].

Kukurydza to roślina o wysokim potencjale plonotwórczym. Ponieważ w stosunkowo krótkim okresie wegetacji gromadzi znaczną ilość suchej masy, jej wymagania pokarmowe są duże. W zależności od zasobności gleby, dla uzyskania wysokich plonów kukurydzy zaleca się stosowanie od $20 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$ na glebach o wysokiej zawartości siarki do $60 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$ na glebach o bardzo niskiej zawartości tego składnika [Jadczyzyn i in. 2010]. Rola siarki w uprawie roślin została dobrze poznana i faktem jest, że jej niedobór prowadzi do zmniejszenia wielkości uzyskiwanych plonów oraz wydajności wykorzystania innych składników pokarmowych [Khan i in. 2006, Nziguheba i in. 2009]. Tanveer i in. 2013 podają, że nawożenie siarką elementarną spowodowało zwiększenie plonowania kukurydzy, a największy plon stwierdzono po zastosowaniu dawki $30 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$. Khan i in. [2006] również potwierdzili plonotwórcze działanie siarki, przy czym największe plony kukurydzy uzyskali aplikując $60 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$ w formie gipsu. Autorzy odnotowali zwiększenie plonu świeżej i suchej masy odpowiednio o 41% i 55%, w porównaniu do obiektu bez nawożenia. Jak wskazali, zastosowanie większej dawki doprowadziło do znacznego zmniejszenia wielkości plonu rośliny testowej. Wprowadzenie do nawożenia materiałów organicznych może zwiększyć wielkość uzyskanego plonu. Ejigu i in. [2021] podają, że zastosowanie nawożenia kompostem doprowadziło do zwiększenia plonu suchej masy części nadziemnych kukurydzy o ok. 35% w porównaniu do obiektu bez nawożenia, gdzie uzyskano plony w wysokości $5,7 \text{ Mg s.m.} \cdot \text{ha}^{-1}$. Przy czym lepsze efekty uzyskano po zastosowaniu nawożenia kompostem w połączeniu z mocznikiem. Podobne wyniki uzyskali Kizito i in. [2019] po zastosowaniu biowęgla i biowęgla w połączeniu z osadem pofermentacyjnym (w zależności od dawki, zwiększenie plonu suchej masy części nadziemnych wyniosło od 36% do 165%, w porównaniu do obiektu bez nawożenia). Autorzy zaznaczyli także, że w okresie krótkoterminowym (jeden sezon wegetacyjny) plony uzyskane po nawożeniu materiałami organicznymi mogą być niższe niż po zastosowaniu nawożenia mineralnego, co wynika z dostępności składników pokarmowych i tempa mineralizacji połączeń organicznych. Jednakże, mając na uwadze perspektywę długoterminową, wprowadzenie materiałów organicznych do nawożenia może skutkować zwiększeniem żyzności gleby poprzez zwiększenie zawartości materii organicznej oraz zmniejszeniem strat składników pokarmowych wskutek ich

stopniowego uwalniania. Plonotwórcze działanie mieszanin siarki i materiałów organicznych potwierdzono także w badaniach własnych.

Kukurydza wykazuje tolerancję wobec zróżnicowanych warunków glebowych, dlatego jej uprawa na stanowiskach słabszych jest uzasadniona [Padma i in. 2018]. Na glebach lekkich jej wydajność warunkowana jest kulturą roli, a przede wszystkim odczynem gleby. Zakwaszenie gleby to jeden z głównych czynników abiotycznych redukujących wydajność kukurydzy. Jest to związane z rozpuszczalnością składników pokarmowych, których większość jest najlepiej przyswajana w zakresie odczynu od lekko kwaśnego do obojętnego (wartość pH od 5,6 do 7,0). Za optymalną dla wzrostu i rozwoju kukurydzy uznaje się wartość pH wynoszącą od 6,0 do 8,0 [Gurmessa 2021]. Według Karimizarchi i in. [2014], maksymalną wydajność kukurydzy można uzyskać przy mniejszych wartościach pH, wynoszących od 5,3 do 6,3. W środowisku o niskiej wartości pH zmniejsza się dostępność kluczowych pierwiastków (fosforu, wapnia, magnezu, boru, molibdenu), przy jednoczesnym wzroście poziomu toksyczności innych (żelaza, manganu, glinu) [Tandzi i in. 2018, Li i in. 2019]. Na takim stanowisku, nawet przy odpowiednim zaopatrzeniu w składniki pokarmowe, rośliny mogą wykazywać objawy niedożywienia, a wzrost systemu korzeniowego zostaje zahamowany [Gurmessa 2021]. Jak stwierdzili Dewi-Hayati i in. [2014] oraz Tandzi i in. [2015], na glebach kwaśnych zmniejszenie plonu kukurydzy może osiągać od 3 do 71%. Jednakże warto zaznaczyć, że odpowiedź na niską wartość pH zależy od kilku parametrów – poziomu kwasowości gleby, warunków rolno-klimatycznych oraz potencjału genetycznego genotypów kukurydzy [Tandzi i in. 2018]. Jak podaje The i in. [2006], nawet na kwaśnym stanowisku możliwe jest uzyskanie wysokich plonów tej rośliny, przy czym kluczowym jest wybór odpowiedniej odmiany. Jednocześnie Autorzy zwrócili uwagę, że nałożenie się dwóch czynników stresowych – niskiej wartości pH gleby i niedostatecznego zaopatrzenia kukurydzy w wodę w okresie krytycznym – doprowadziło do znacznego obniżenia wielkości uzyskanego plonu, nawet w przypadku odmiany wykazującej tolerancję wobec niskiej wartości pH gleby. Podobne wnioski wyciągnięto w badaniach własnych, obserwując negatywny wpływ zakwaszenia gleby i niedoboru wody na wydajność plonowania kukurydzy.

Poza wspomnianymi wcześniej regulowanymi elementami produkcji, warunki środowiskowe – temperatura i wilgotność – to czynniki silnie oddziałujące na wielkość i jakość plonu kukurydzy, a jednocześnie nie podlegające kontroli. Kukurydza to roślina ciepłolubna, uprawiana w klimacie tropikalnym, subtropikalnym i umiarkowanym. Posiada duże zdolności adaptacyjne

względem zróżnicowanych warunków środowiskowych, dlatego też uprawiana jest w różnych szerokościach geograficznych [Shaw 1988]. Jako roślina typu C4 (jest to dodatkowy mechanizm wiązania dwutlenku węgla, uruchamiany w temperaturze od 25°C, skutkujący większą wydajnością fotosyntezy i produkcją biomasy, a jednocześnie mniejszą stratą wody), stosunkowo dobrze reaguje na wysoką temperaturę, jednakże niedobór wody w okresie wegetacji może w znacznym stopniu ograniczyć jej wzrost i rozwój. W warunkach wysokiej temperatury powietrza, proces oddychania kukurydzy ulega wzmożeniu, co skutkuje zwiększonym zapotrzebowaniem na wodę. Jednocześnie, zmniejsza się wilgotność powietrza i zwiększa tempo ubytku wody z gleby, a przy braku niedostatecznej podaży z opadów – rośliny odczuwają jej niedobór [Kurczych 2007, Grzebisz 2012.]. Niedobór wody w okresie wegetacji kukurydzy wpływa bezpośrednio na rozwój powierzchni liści, liczbę ziarniaków, a ostatecznie wielkość plonu. Nasilenie tego wpływu kształtowane jest czasem wystąpienia i intensywnością stresu hydrologicznego [Pandey i in. 2000, Song 2019]. Wystąpienie niedoboru wody we wczesnym okresie wegetacji może skutkować nierównomiernymi i opóźnionymi wschodami [Michalski 2019]. W późniejszych etapach wegetacji, wraz z przedłużającym się deficytem wody połączonym z wysokim nasłonecznieniem, rośliny ograniczają wzrost wydłużeniowy komórek, co objawia się zredukowaną długością łodygi i powierzchnią liści, wielkością kolby i liczbą ziarniaków w rzędzie [Majewski 2007]. Jednak największą wrażliwość na niedobór wody kukurydza wykazuje w fazie kwitnienia, która jest okresem krytycznym [Shaw 1988]. Stres suszy opóźnia wyrzucanie znamion kolby. Jeśli zostaną wyrzucone, przy braku możliwości pobrania wody z gleby zasychają, wskutek czego może nie dojść do zapłodnienia, a jeśli zapłodnienie wystąpi – rozwój zarodka jest hamowany [Majewski 2016]. Ponadto, w odpowiedzi obronnej na niedostatek wody, rośliny ograniczają transpirację zamykając aparaty szparkowe, wskutek czego zwiększa się temperatura wewnątrz komórek. W temperaturze powyżej 36°C może obumierać pyłek, a ostatecznie wystąpić brak zaziarnienia kolb [Kurczych 2007]. W okresie pierwszych tygodni po zapyleniu, stres suszy może prowadzić do zaprzestania transportu składników pokarmowych do ziarniaków na szczycie kolby. W efekcie, ziarniaki przestają się rozwijać [Kurczych 2007]. Zaś w późnym okresie wegetacji, niedobór wody może skutkować zasychaniem łodyg i liści i przedwczesnym dojrzywaniem, co w konsekwencji doprowadzi do uzyskania mniejszych plonów zielonej masy i drobniejszego ziarna [Michalski 2019]. W II-letnim okresie prowadzenia badań własnych, panujące warunki pogodowe były specyficzne i odbiegały od przeciętnych dla obszaru, w którym

przeprowadzono eksperyment polowy. Wysokie średnie temperatury oraz niewystarczające opady (Tabela 11) w fazach krytycznych miały negatywny wpływ na przebieg wegetacji oraz plonowanie kukurydzy. Wpływ przebiegu warunków atmosferycznych w okresie wegetacji kukurydzy i zastosowanego nawożenia na wielkość plonu tej rośliny potwierdzają także Szulc i Kruczek [2008], Waligóra i in. [2010], Lepiarczyk i in. [2013], Ferreira i in. [2015]. Zielewicz i współautorzy [2018] wskazują na obniżenie potencjału plonotwórczego kukurydzy w warunkach niekorzystnego rozkładu opadów atmosferycznych (nawet jeśli suma opadów w okresie wegetacji jest optymalna). Roth i in. [2013] podają że, wysoka temperatura powietrza i niedostatek wody w 30-dniowym okresie przed kwitnieniem kukurydzy i w jego trakcie doprowadziły do znacznego ograniczenia fotosyntezy, transpiracji i wskaźnika powierzchni liści, a ostatecznie do zmniejszenia plonu ziarna i biomasy całej rośliny. Ponadto Autorzy podkreślili, że w warunkach niedoboru wody nawożenie mineralne może nie być skuteczne. Wynika to z faktu, że z uwilgotnieniem gleby bezpośrednio związany jest proces dostarczania składników pokarmowych do systemu korzeniowego, a to z kolei determinuje tworzenie suchej masy przez roślinę. Wraz ze zmniejszaniem się poziomu uwilgotnienia gleby, zwiększa się udział przestrzeni wypełnionych powietrzem, co prowadzi do ograniczenia stopnia przewodzenia wody i składników pokarmowych [Mackay i Barber 1985, Szulc i Kruczek 2008].

4.3.1.2. Zawartość azotu i siarki w kukurydzy oraz ilości tych pierwiastków pobranych z plonem roślin

Zasoby gleb uprawnych są ograniczone, a ich intensywne użytkowanie w dłuższej perspektywie nie jest możliwe. Rosnące zapotrzebowanie na żywność, włókna i paliwa znacząco wpływa na zużycie nawozów mineralnych, zarówno w skali lokalnej, jak i globalnej. Intensyfikacja produkcji roślinnej opierająca się na zasadach zrównoważonych praktyk powinna prowadzić do opracowywania strategii mających na celu ochronę zasobów gleby dla zaspokojenia potrzeb obecnych i przyszłych pokoleń. Kwestie te wiążą się bezpośrednio z jakością gleby i jej zdolnością do zapewnienia roślinom optymalnych warunków wzrostu, przy jednoczesnym zachowaniu jej funkcji i ograniczeniu negatywnego oddziaływania na inne elementy środowiska. Do prawidłowego wzrostu i rozwoju, rośliny potrzebują kilkunastu składników pokarmowych. W sytuacji niedoboru któregoś z nich niezbędne jest uzupełnienie jego zasobów poprzez stosowanie nawozów. Dla osiągnięcia celów produkcyjnych i zachowania jakości gleby

i środowiska, składniki te powinny być wprowadzone w odpowiedniej i zrównoważonej ilości, gdyż zarówno ich niedobór, jak i nadmiar prowadzi do strat ekonomicznych i środowiskowych [Miller i Wali 1995, Dobermann i Cassman 2002, Starck 2002].

W badaniach własnych stwierdzono, że zastosowane nawożenie miało istotny wpływ na zawartość azotu i siarki ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy oraz ilości tych składników pobranych przez rośliny (Tabele 26 i 27, Ryc. 29 i 30). W I roku badań zawartość azotu i siarki ogółem w częściach nadziemnych roślin nawożonych była odpowiednio o około 3-23% większa i 18-30% mniejsza niż zawartość oznaczona w roślinach obiektu kontrolnego (nienawożonego), gdzie wyniosła $9,8 \text{ g N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i $918 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (Tabele 26 i 27). Wśród obiektów nawożonych, stwierdzono korzystny wpływ materiałów organicznych na zawartość azotu ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy. Rośliny obiektów nawożonych mieszaninami pulpy siarkowej z obornikiem i biowęgłem cechowały się istotnie większą zawartością azotu ogółem (odpowiednio $11,8 \text{ g N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i $12,0 \text{ g N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) niż rośliny obiektu nawożonego tylko pulpą siarkową ($10,0 \text{ g N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) (Tabela 26). Ponadto, rośliny nawożone tymi mieszaninami (pulpy siarkowej z obornikiem i biowęgłem) cechowały się istotnie większą zawartością azotu ogółem niż rośliny obiektu kontrolnego (bez nawożenia). W odniesieniu do zawartości siarki ogółem, nie stwierdzono istotnej statystycznie różnicy w zawartości tego składnika w częściach nadziemnych kukurydzy między poszczególnymi nawożonymi obiektami. W porównaniu do obiektu kontrolnego, istotną zmianę zawartości siarki ogółem (zmniejszenie) stwierdzono po nawożeniu pulpą siarkową i jej mieszaniną z kompostem z odpadów zielonych (odpowiednio $654 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i $643 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) (Tabela 27). Ilości siarki i azotu pobranych z gleby nawożonej wyniosły odpowiednio $10,3\text{-}14,9 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ i $177\text{-}239 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, co stanowiło o 7-54% i 74-134% więcej od ilości pobranej z gleby obiektu kontrolnego (nienawożonego) (Ryc. 29A i 30A). Największą ilość siarki pobrały rośliny obiektu nawożonego mieszaniną pulpy siarkowej z obornikiem, a azotu – rośliny obiektu nawożonego mieszaniną pulpy siarkowej z biowęgłem.

W II roku badań zawartość azotu i siarki ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy była z reguły istotnie większa (średnio o $4 \text{ g N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i $533 \text{ mg S} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) niż w roku poprzednim. Natomiast pobranie tych składników przez rośliny było średnio o około $2 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$ i $60 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$ mniejsze niż w roku poprzednim.

Tabela 26. Zawartość azotu ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy

Obiekt*	Coroczne stosowanie siarki i materiałów organicznych		Działanie następcze siarki i materiałów organicznych	
	Rok I	Rok II	Rok I	Rok II
	g N · kg ⁻¹ s.m. ± SD			
Kontrola	9,8 ^{a**} ± 1,7	12,7 ^c ± 0,7	9,8 ^a ± 1,7	12,7 ^c ± 0,7
S	10,0 ^a ± 1,1	16,2 ^d ± 1,5	10,0 ^{ab} ± 1,4	15,3 ^d ± 1,8
S + O	11,8 ^{bc} ± 0,9	15,8 ^d ± 1,1	11,8 ^{bc} ± 0,9	14,9 ^d ± 0,9
S + K	10,9 ^{ab} ± 0,8	16,7 ^d ± 0,5	10,9 ^{abc} ± 0,8	16,3 ^d ± 1,3
S + B	12,0 ^{bc} ± 1,5	15,9 ^d ± 0,9	12,0 ^c ± 1,5	15,3 ^d ± 0,9

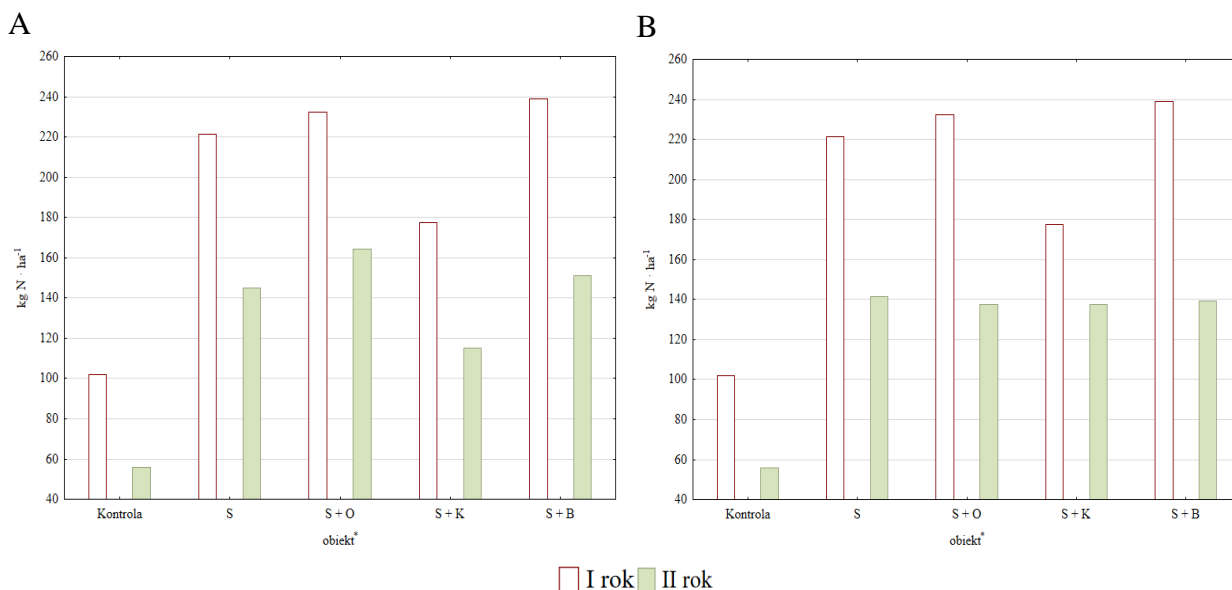
*,** patrz Ryc. 27

Tabela 27. Zawartość siarki ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy

Obiekt*	Coroczne stosowanie siarki i materiałów organicznych		Działanie następcze siarki i materiałów organicznych	
	Rok I	Rok II	Rok I	Rok II
	mg S · kg ⁻¹ s.m. ± SD			
Kontrola	918 ^{bc**} ± 305	1567 ^d ± 253	918 ^{b*} ± 305	1567 ^d ± 253
S	654 ^a ± 13	1097 ^c ± 112	654 ^a ± 13	1631 ^d ± 158
S + O	755 ^{ab} ± 44	1058 ^c ± 122	755 ^{ab} ± 44	1680 ^d ± 80
S + K	643 ^a ± 45	1158 ^c ± 130	643 ^a ± 45	1263 ^c ± 222
S + B	701 ^{ab} ± 36	1009 ^c ± 146	701 ^{ab} ± 36	944 ^b ± 151

*,** patrz Ryc. 27

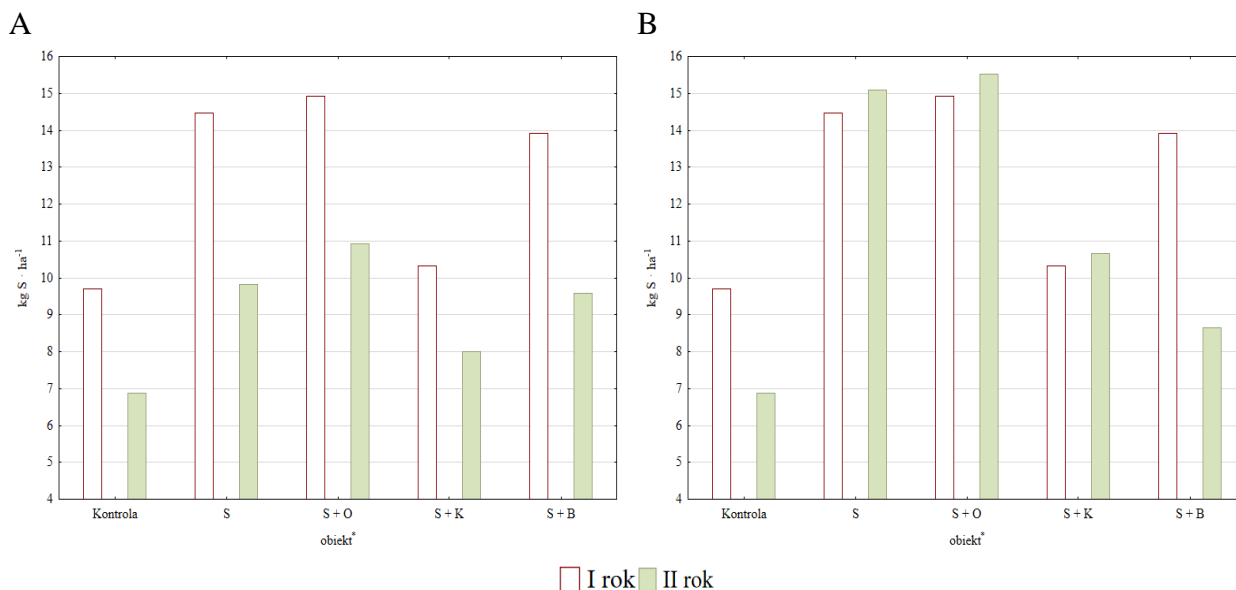
Po powtórny nawożeniu pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi, zawartość azotu i siarki ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy była odpowiednio o 24-32% większa i o 26-36% mniejsza niż zawartość oznaczona w roślinach obiektu kontrolnego, gdzie wyniosła odpowiednio 12,7 g N · kg⁻¹ s.m. i 1567 mg S · kg⁻¹ s.m. (Tabele 26 i 27). Przedstawione różnice były istotne statystycznie. Nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic zawartości azotu i siarki ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy wśród obiektów nawożonych. Wśród obiektów nawożonych, ilość pobranej siarki i azotu wyniosła odpowiednio 8,0-10,9 kg · ha⁻¹ i 115-164 kg · ha⁻¹, co stanowiło odpowiednio 16-59% i 106-193% więcej w porównaniu do roślin obiektu kontrolnego (nienawożonego) (Ryc. 29A i 30A). Największą ilość tych składników pobrały rośliny obiektu nawożonego mieszaniną pulpy siarkowej z obornikiem.



Ryc. 29. Ilości azotu pobranego przez kukurydzę: A – coroczne stosowanie siarki i materiałów organicznych, B – działanie następcze siarki i materiałów organicznych

* patrz Ryc. 27

W efekcie następczego działania zastosowanego nawożenia pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi, zawartość azotu ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy była istotnie (o 17-28%) większa niż zawartość oznaczona w roślinach obiektu kontrolnego i wyniosła 14,9-16,3 g N · kg⁻¹ s.m. (Tabela 26). Nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic zawartości azotu ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy wśród obiektów nawożonych. Zawartość siarki ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy po zastosowanym nawożeniu mieściła się w przedziale 944-1680 mg S · kg⁻¹ s.m. Wśród obiektów nawożonych istotnie największą zawartością siarki ogółem cechowały się rośliny obiektów nawożonych pulpą siarkową i jej mieszaniną z obornikiem (odpowiednio 1631 mg S · kg⁻¹ s.m i 1680 mg S · kg⁻¹ s.m) (Tabela 27). W porównaniu do obiektu kontrolnego, istotną zmianę zawartości siarki ogółem (zmniejszenie) stwierdzono po nawożeniu mieszaninami pulpy siarkowej z kompostem z odpadów zielonych i biowęglem (mniej o odpowiednio 19% i 40%) (Tabela 27). Wśród obiektów nawożonych, ilości pobranej siarki i azotu wyniosły odpowiednio 8,65-15,5 kg · ha⁻¹ i 137-141 kg · ha⁻¹, co stanowiło odpowiednio 26-126% i 146-152% więcej w porównaniu do roślin obiektu kontrolnego (nienawożonego) (Ryc. 29B i 30B). Największą ilość siarki pobrały rośliny obiektu nawożonego mieszaniną pulpy siarkowej z obornikiem, a azotu rośliny obiektu nawożonego pulpą siarkową.



Ryc. 30. Ilości siarki pobranej przez kukurydzę: A – coroczne stosowanie siarki i materiałów organicznych, B – działanie następcze siarki i materiałów organicznych

* patrz Ryc. 27

Prawidłowy rozwój rośliny uwarunkowany jest odpowiednim zaopatrzeniem w niezbędne makro- i mikroelementy. Pierwiastki te spełniają specyficzne funkcje, a współdziałając ze sobą – regulują przebieg procesów zachodzących w komórkach roślin. Istnieje ścisły związek między stanem odżywienia roślin siarką i azotem. Rośliny odpowiednio zaopatrzone w siarkę pobierają więcej azotu, wskutek czego przeprowadzony zabieg nawożenia jest bardziej skuteczny, a straty azotu na drodze wymywania – mniejsze [Gaj 2013]. W przypadku roślin bobowatych, właściwe zaopatrzenie w ten składnik sprzyja wzrostowi bakterii brodawkowych, wskutek czego zwiększa się ilość związanego azotu z atmosfery [Grzebisz 2008]. Optymalizacja zaopatrzenia roślin w siarkę skutkuje zwiększeniem produkcji związków organicznych – białek właściwych. W roślinach dobrze odżywionych siarką, około 80% azotu i siarki wchodzi w skład tych połączeń [Fuentes-Lara i in. 2019]. W efekcie zmniejsza się udział związków azotowych niebiałkowych (m.in. azotanów, amidów, wolnych aminokwasów), a także niskocząsteczkowych białkowych połączeń azotu, stanowiących źródło energii dla patogenów chorobotwórczych. Zwiększenie produkcji białek prowadzi do zwiększenia wielkości plonu roślin i akumulacji suchej masy [Gaj 2013]. Niedostateczne zaopatrzenie w siarkę skutkuje zmniejszeniem wydajności wykorzystania azotu, wydajności fotosyntetycznej, produkcji węglowodanów, tłuszczu i białek, a w konsekwencji obniżenia wielkości i jakości plonu roślin [Gaj 2013, Fuentes-Lara i in. 2019].

Ponadto, w sytuacji niedoboru siarki, staje się ona czynnikiem limitującym, ograniczającym efektywne wykorzystanie także innych składników pokarmowych [Podleśna 2009].

W badaniach własnych stwierdzono, że zastosowane nawożenie różnicowało ilości pobranego azotu i siarki oraz zawartość ogółem tych składników w częściach nadziemnych roślin poszczególnych obiektów. W II roku badań oznaczono większą zawartość azotu i siarki ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy niż w roku poprzednim, co częściowo mogło wynikać z koncentracji tych składników w mniejszym plonie roślin. Jak podają Podleśna [2009] i Lemaire i in. [2019], stężenie składnika w tkankach roślin zmniejsza się wraz ze zwiększaniem się ich biomasy. W literaturze prezentowane są różne efekty nawożenia siarką i materiałami organicznymi na zawartość azotu i siarki ogółem w biomase kukurydzy. Podobnie jak w badaniach własnych, Degryse i in. [2018] stwierdzili większą koncentrację siarki ogółem (przy mniejszym pobraniu tego składnika) w mniejszym plonie kukurydzy. Tabak i Filipek-Mazur [2019] stwierdziły, że zawartość azotu i siarki ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy po zastosowaniu nawożenia mineralnego NPKS w II roku prowadzenia doświadczenia waznonowego była odpowiednio istotnie większa ($7,52 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) i porównywalna do zawartości tych składników oznaczonej w roślinach obiektu kontrolnego (bez nawożenia) (odpowiednio $6,07 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i $0,73 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$). W III roku badań Autorki stwierdziły, że po zastosowaniu nawożenia mineralnego NPKS zawartość azotu i siarki ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy była odpowiednio porównywalna i istotnie większa ($1,09 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) od zawartości tych składników oznaczonych w roślinach obiektu kontrolnego (bez nawożenia), gdzie wyniosła odpowiednio $12,9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i $0,67 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Jednocześnie, oznaczona zawartość azotu i siarki ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy po zastosowaniu nawożenia mineralnego NPKS była odpowiednio istotnie mniejsza (o około $14,9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) i większa (o około $0,5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) w I i II roku badań, w porównaniu do zawartości tych składników oznaczonej w roślinach po zastosowaniu nawożenia mineralnego NPK. Khan i in. [2006], po przeprowadzeniu doświadczenia polowego stwierdzili, że wraz ze zwiększaniem dawki siarki istotnie zwiększała się koncentracja tego składnika w biomase kukurydzy. Podobne wyniki uzyskali Ercoli i in. [2012]. Steinke i in. [2015], po przeprowadzeniu dwuletniego doświadczenia polowego stwierdzili, że zawartość siarki ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy nawożonych tym pierwiastkiem z reguły zwiększała się, w porównaniu do roślin nienawożonych ($2,4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ w I roku badań i $2,0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ w II roku badań). Autorzy stwierdzili,

że wprowadzenie siarki w dawce $45 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ (przy braku nawożenia azotem) skutkowało istotnym zwiększeniem koncentracji azotu ogółem w biomacie roślin, a nawożenie mineralne azotem (przy braku nawożenia siarką) prowadziło do zwiększenia koncentracji azotu i siarki ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy. Gondek [2010], po przeprowadzeniu trzyletniego doświadczenia wazonowego stwierdził, że w wyniku zastosowanego nawożenia mineralnego NPK lub organicznego (obornik i osad ściekowy), zawartość azotu ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy była istotnie większa niż w obiekcie kontrolnym (nienawożonym), gdzie wyniosła $8,1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. (zwiększenie o około 137% po nawożeniu mineralnym NPK i około 60% po nawożeniu organicznym). Natomiast zawartość siarki ogółem w częściach nadziemnych kukurydzy, po zastosowaniu nawożenia mineralnego NPK lub organicznego, była odpowiednio istotnie mniejsza (o około 34%) lub porównywalna z zawartością oznaczoną w częściach nadziemnych roślin obiektu kontrolnego (nienawożonego), gdzie wyniosła $0,98 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.

Jak opisano powyżej, ważnym czynnikiem regulującym skład chemiczny roślin jest nawożenie. Stosowanie zbyt małej dawki pierwiastka w ramach nawożenia nie doprowadzi do zwiększenia jego koncentracji w biomacie roślin. Natomiast, gdy zostanie wprowadzony w formie organicznej, stanie się dostępny dopiero po mineralizacji materii organicznej [Grzebisz 2008]. Skład chemiczny roślin jest również pochodną m.in. cech gatunku, masy roślin, oddziaływania z innymi pierwiastkami, warunków wzrostu – glebowych, klimatycznych.

Istotną rolę w kształtowaniu dostępności pierwiastków dla roślin w glebie odgrywają jej odczyn (patrz rozdział 4.2.1.), uwilgotnienie i temperatura. Uwilgotnienie wpływa na transport pierwiastków z gleby na powierzchnię korzenia. W warunkach niedostatecznej zawartości wody, przemieszczanie składników jest ograniczone. Podobna sytuacja wystąpi podczas nadmiernej ilości wody w glebie, gdyż prowadzi to do zubożenia zasobów tlenu, wskutek czego zmniejsza się intensywność oddychania korzeni, a tym samym pobieranie składników [Szymańska 2015]. Intensywne opady deszczu podczas wegetacji mogą prowadzić do wymycia składnika w głąb profilu glebowego, wskutek czego nie zostanie on pobrany przez roślinę [Steinke i in. 2015]. W warunkach niskiej temperatury zwalnia tempo mineralizacji materii organicznej oraz zmniejsza się rozpuszczalność połączeń mineralnych, co wpływa na zasobność gleby w dostępne formy składników pokarmowych [Grzebisz 2008]. Zbyt wysoka ($>40^{\circ}\text{C}$) i niska ($<4^{\circ}\text{C}$) temperatura skutkuje ograniczeniem przyswajania jonów przez rośliny. Za temperaturę optymalną

dla pobierania składników pokarmowych uważa się wartość sprzyjającą prawidłowemu przebiegowi procesu fotosyntezy.

Nieodpowiednia zawartość i relacje składników pokarmowych w glebie również mogą zakłócać proces ich pobierania przez rośliny. W procesie pobierania składników przez rośliny występuje zjawisko wzajemnego oddziaływania pierwiastków – antagonizm lub synergizm. Wynikiem oddziaływania antagonistycznego jest ograniczenie pobierania jednego lub kilku jonów (np. duża koncentracja jonów azotanowych powoduje ograniczenie pobierania jonów siarczanowych i fosforanowych), zaś synergistycznego – stymulowanie pobierania jednego jonu przez drugi (np. duża koncentracja jonów azotanowych powoduje zwiększenie pobierania jonów potasowych) [Szymańska 2015].

4.3.2. Właściwości gleby

4.3.2.1. Wartość pH_{KCl} gleby

Odczyn gleby to parametr, który wywiera duży korzystny lub niekorzystny wpływ na pobieranie składników pokarmowych przez rośliny uprawne, a w efekcie na ich wzrost [Alam i in. 1999]. Znaczna zmiana wartości pH wpływa bezpośrednio na procesy biogeochemiczne, strukturę i funkcje gleby. Zakwaszenie to jeden z najpoważniejszych problemów współczesnego rolnictwa, prowadzący do utraty bioróżnorodności, zubożenia gleb oraz zaburzeń gospodarki żywieniowej roślin [Hong i in. 2018].

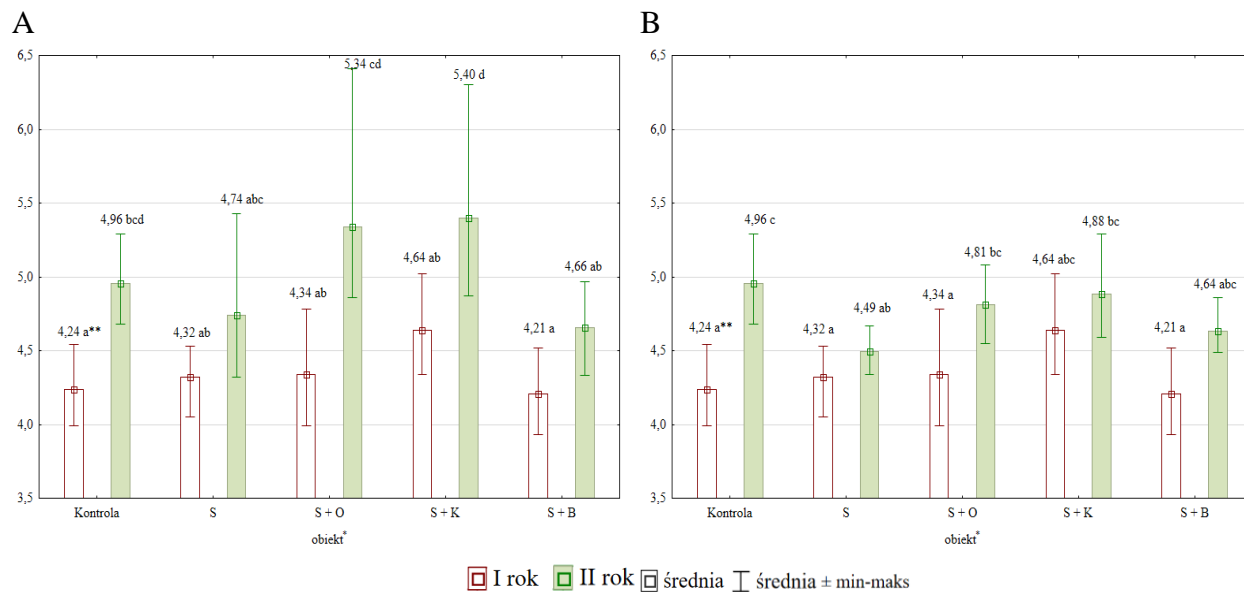
Zastosowane w badaniach własnych nawożenie miało niewielki wpływ na wartość pH gleby. Różnice statystyczne dotyczyły tylko niektórych obiektów.

W I roku badań wartość pH gleby doświadczenia polowego mieściła się w przedziale 4,21-4,64 (Ryc. 31). Nie stwierdzono istotnej statystycznie różnicy w wartości pH gleby między poszczególnymi obiektami.

W II roku badań, ze względu na przeprowadzenie zabiegu wapnowania (w celu optymalizacji warunków wzrostu kukurydzy i przemian siarki w glebie – patrz rozdział 3.3.2.) wartość pH gleby była większa niż w roku poprzednim, mieściła się w przedziale 4,49-5,40 (Ryc. 31).

Po powtórnym nawożeniu pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi, wartość pH gleby mieściła się w przedziale 4,66-5,40 (Ryc. 31A). Wartość pH gleby obiektu kontrolnego wyniosła 4,96. Wśród obiektów nawożonych, stwierdzono korzystny wpływ obornika i kompostu z odpadów zielonych na wartość omawianego parametru. Gleba obiektu nawożonego

mieszaninami pulpy siarkowej z obornikiem i kompostem z odpadów zielonych cechowała się istotnie większą wartością pH (odpowiednio 5,34 i 5,40) niż gleba obiektu nawożonego mieszaniną pulpy siarkowej i biowęgla (4,66), a częściowo także niż gleba obiektu nawożonego tylko pulpą siarkową (4,74). W porównaniu do obiektu kontrolnego (bez nawożenia), nie wykazano aby nawożenie pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi prowadziło do istotnego zróżnicowania wartości pH gleby.



Ryc. 31. Wartość pH_{KCl} gleby: A – coroczne stosowanie siarki i materiałów organicznych, B – działanie następcze siarki i materiałów organicznych

*, ** patrz Ryc. 27

W efekcie następczego działania zastosowanego nawożenia pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi, wartość pH gleby mieściła się w przedziale 4,49-4,88 (Ryc. 31B). Nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic wartości pH wśród obiektów nawożonych. W porównaniu do obiektu kontrolnego (bez nawożenia), istotną zmianę wartości pH (obniżenie) stwierdzono tylko po nawożeniu pulpą siarkową, bez materiałów organicznych (4,49) (Ryc. 31B).

W badaniach własnych stwierdzono, że zastosowane nawożenie w niewielkim stopniu zróżnicowało wartość pH gleby poszczególnych obiektów. Znacznego obniżenia wartości pH po aplikacji siarki elementarnej można spodziewać się, wprowadzając zbyt dużą dawkę siarki lub aplikując ją do gleby zasiedlonej przez liczną populację mikroorganizmów, gdyż wprowadzona

S^0 będzie sprawniej przekształcana do $S-SO_4$ [Gupta i in. 1988]. Warty podkreślenia jest fakt, że spośród wykorzystanych w doświadczeniu materiałów organicznych, wykorzystanych w celu sporządzenia mieszanin z pulpą siarkową, najkorzystniejszy wpływ na wartość pH gleby miały obornik i kompost z odpadów zielonych, zwłaszcza przy powtórnej aplikacji. W literaturze prezentowane są różne efekty nawożenia siarką elementarną i materiałami organicznymi na wartość pH gleby. Podobnie jak w badaniach własnych, Janzen i Bettany [1987], po przeprowadzeniu doświadczenia polowego stwierdzili, że zastosowanie S^0 miało marginalny wpływ na wartość pH gleby. Mimo że w początkowym okresie badań zauważyli obniżenie wartości pH, po zakończeniu eksperymentu efekt ten nie był z reguły widoczny. Gupta i in. [1988], badając przez 5 lat efekt corocznego stosowania siarki elementarnej przy dwóch poziomach intensywności ($22 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ lub $44 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$), stwierdzili obniżenie wartości pH gleby odpowiednio do 5,2 i 4,7, podczas gdy wartość pH gleby obiektu kontrolnego wynosiła 5,7. Podobne efekty uzyskali Karimizarchi i in. [2014], którzy podkreślili, że wraz ze zwiększeniem dawki S^0 obniża się wartość pH gleby. Skwierawska i in. [2008], po przeprowadzeniu trzyletniego doświadczenia stwierdzili, że zastosowanie S^0 w dawce $40 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, $80 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ i $120 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ doprowadziło do obniżenia wartości pH z 5,3 do odpowiednio 4,43, 4,61, 4,37. Podobnie jak w badaniach własnych, dodatni efekt nawożenia materiałami organicznymi na wartość pH gleby podczas dwuletniego eksperymentu polowego odnotowali także Cen i in. [2020] (zwiększenie wartości pH po zastosowaniu obornika z 6,80 do 7,10). O pozytywnych efektach łączonego wieloletniego stosowania nawozów organicznych i mineralnych donoszą także Han i in. [2016] i Hua i in. [2020]. Autorzy podkreślili, że takie działanie prowadzi do poprawy właściwości gleby, w tym zwiększenia wartości pH, w porównaniu do stosowania tylko nawożenia mineralnego. Kizito i in. [2019] donoszą, że zastosowanie biowęgla lub jego kombinacji z osadem pofermentacyjnym i nawożeniem mineralnym NPK zwiększyło wartość pH gleby o 0,6-1,0 jednostkę. Podobne efekty uzyskali Kätterer i in. [2019]. Jednakże istnieją także całkiem przeciwstawne doniesienia. Zhang i in. [2016] podczas wieloletniego doświadczenia polowego w uprawie rotacyjnej kukurydzy i pszenicy stwierdzili, że po zastosowaniu obornika i resztek poźniwnych wartość pH gleby testowej była znacznie mniejsza niż po wprowadzeniu nawozów mineralnych. Jak podkreślili Autorzy, można to tłumaczyć dwojako. Po pierwsze, obniżenie wartości pH mogło nastąpić wskutek uwolnienia przez rośliny jonów H^+ w ilości równoważnej do ilości pobranych jonów zasadowych. Po drugie, wraz ze zwiększaniem się aktywności

mikrobiologicznej i stopniem rozkładu materii organicznej mogło nastąpić wzmożone wydzielanie kwasów organicznych, działających zakwaszająco. Ponadto, przemiana związków azotu, a konkretnie proces nityfikacji polegający na transformacji formy amonowej NH_4^+ do formy azotanowej NO_3^- , w wyniku którego uwalniane są jony H^+ , może także powodować zmniejszanie się wartości pH gleby [Grzebisz 2015, Tambone i Adani 2017].

Wartość pH gleby kontrolowana jest przez różne czynniki oddziałujące na glebę. Rodzaj skały macierzystej, wielkość i rozkład opadów atmosferycznych i stopień ewapotranspiracji regulują zmiany pH gleby w skali globalnej. Gleby klimatu suchego charakteryzują się zwykle wysoką wartością pH i są opisywane jako alkaliczne. Natomiast gleby klimatu wilgotnego, obejmującego pas północny zimny i pas południowy tropikalny, to zwykle gleby kwaśne o niskiej wartości pH. Niskie wartości pH są także obserwowane w glebach wytworzonych na krystalicznym podłożu skalnym, zaś wysokie w glebach wytworzonych na podłożu wapiennym [Tandzi i in. 2018, Zhang i in. 2019b].

Naturalne czynniki obniżające wartość pH to głównie wietrzenie skały macierzystej, rozkład materii organicznej, wymywanie jonów zasadowych oraz oddziaływanie kwasów organicznych pochodzących z działalności życiowej organizmów roślinnych i zwierzęcych zasiedlających glebę [Neina 2019]. Samoistny proces zakwaszenia gleb przebiega powoli (może trwać od 100 do 1000 lat), ponieważ gleby w warunkach naturalnych wykazują wysoką zdolność do przeciwstawiania się nagłym zmianom wartości pH [Ghimire i in. 2017]. W zależności od początkowej wartości pH, stały odczyn gleby utrzymywany jest przez różne metale. W środowisku o wartości pH powyżej 7,5 za reakcję buforowania odpowiada węglan wapnia, natomiast jony Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ buforują gleby charakteryzujące się wartością pH od 4,5 do 7,5. Utrata jonów zasadowych prowadzi do ograniczenia zdolności buforowych gleb oraz do deficytu składników pokarmowych. Znaczne wyczerpanie zasobów tych składników ($\text{pH} < 4,5$) prowadzi do uruchomienia kationów niezasadowych (Al^{3+} , Mn^{2+} i Fe^{3+}), cechujących się toksycznością wobec roślin. Znajduje to bezpośrednie odzwierciedlenie w zwiększeniu podatności roślin na stres środowiskowy (ekstremalna temperatura, zasolenie, susza) i w redukcji plonowania [Tian i Niu 2015]. Gleby kwaśne to gleby, których wierzchnia warstwa (0-20 cm) cechuje się wartością $\text{pH} < 5,5$. W skali globalnej około 30% powierzchni gruntów to środowiska zakwaszone, z czego około połowę stanowią gleby klimatu tropikalnego. Szacuje się, że około 50% gleb użytkowanych rolniczo

to siedliska zakwaszone [Li i in. 2019, Gurmessa 2021]. Ponad 67% gleb kwaśnych nie nadaje się do produkcji roślinnej.

Działalność człowieka intensyfikuje zmianę wartości pH. Niezrównoważone stosowanie nawozów mineralnych i intensywne uprawy przyspieszają proces zakwaszenia gleby, co prowadzi do pogorszenia warunków siedliskowych, utraty węgla organicznego i składników pokarmowych [Hong i in. 2018]. Istotne znaczenie w tym procesie odgrywa stosowanie nawozów azotowych będących (pośrednim lub bezpośrednim) źródłem jonów amonowych, których zakwaszające właściwości ujawniają się poprzez mikrobiologiczną nityfikację oraz asymilację przez organizmy roślinne, z jednoczesnym wydzieleniem do roztworu glebowego kwaśnych jonów wodorowych H^+ [Tian i Niu 2015]. Szacuje się, że na całym świecie ponad 50% gruntów użytkowanych rolniczo uległo zakwaszeniu wskutek intensyfikacji rolnictwa, w szczególności poprzez uprawy monokulturowe i nadmierne stosowanie nawozów mineralnych [Li i in. 2019].

Rośliny uprawne stanowią istotny element agroekosystemów wpływający na wartość pH gleby wskutek aktywności metabolicznej. Utrata związków zasadowych z gleby związana jest także z ich odprowadzeniem z plonem roślin [Kunhikrishnan i in. 2016]. Kwasy organiczne wydzielane przez korzenie roślin i drobnoustroje przyczyniają się do mobilizacji kationów zasadowych w glebie i ich akumulacji w biomase roślinnej [Fujii 2014]. Rośliny strączkowe powodują większe zakwaszenie gleby w porównaniu z innymi uprawami, ponieważ przyczyniają się do znacznego pobierania kationów zasadowych (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+). Ponadto podczas biologicznego wiązania azotu cząsteczkowego N_2 , rośliny strączkowe pobierają mniej składnika z roztworu glebowego, wskutek czego nadmiar niepobranych jonów ulega wymyciu [Martins i in. 2014].

Jak zaznaczono powyżej, niezrównoważone gospodarowanie materią organiczną również może prowadzić do zwiększenia zakwaszenia gleb. Intensywne uprawy, nadmierne stosowanie fizjologicznie kwaśnych nawozów azotowych oraz usuwanie resztek poźniwnych z pól uprawnych to czynniki, których oddziaływanie prowadzi do zubożenia gleby w materię organiczną. Skutkuje to pogorszeniem stanu warunków siedliskowych, w tym również zwiększonym ryzykiem zakwaszenia gleby wskutek wymywania jonów zasadowych [Gurmessa 2021]. Uwzględnienie materiałów organicznych w nawożeniu może zwiększyć wartość pH gleby. Wzrost wartości pH może wynikać z zasadowego charakteru wprowadzonych materiałów, reakcji jonów wodorowych obecnych w roztworze glebowym z organicznymi związkami zasadowymi bądź biologicznej dekarboksylacji [Zhang i in. 2016]. Ponadto, uzupełnienie nawożenia kwaśnej gleby

materiałami organicznymi może obniżyć koszty związane ze stosowaniem nawozów mineralnych, których skuteczność działania jest większa w środowisku o mniejszej kwasowości [Antoniadis i in. 2015].

4.3.2.2. Zawartość siarki siarczanowej w glebie

Siarka w glebie występuje w formie mineralnej i organicznej [Kertesz i Mirleau 2004]. Zawartość wszystkich obecnych w glebie form siarki to tzw. zawartość ogółem. Z rolniczego punktu widzenia to forma mineralna – siarczanowa – ma największe znaczenie dla roślin, gdyż może być przez nie łatwo przyswojona [Podleśna 2016]. Dostępność siarki jest kontrolowana przez procesy biochemiczne zachodzące w glebie [Kertesz i Mirleau 2004].

W badaniach własnych stwierdzono, że zastosowanie nawożenia pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi miało wpływ na zawartość siarki siarczanowej w glebie (Tabela 28).

W I roku badań zawartość siarki siarczanowej w glebie obiektów nawożonych pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi była o 52-258% większa niż w glebie obiektu kontrolnego (nienawożonego), gdzie wyniosła $2,93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (Tabela 28). Istotnie największą zawartością S-SO₄ cechowała się gleba obiektu nawożonego mieszaniną pulpy siarkowej z obornikiem ($10,47 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) (Tabela 28). W porównaniu do gleby obiektu kontrolnego (bez nawożenia), istotnej zmiany zawartości S-SO₄ nie stwierdzono tylko w glebie obiektu nawożonego pulpą siarkową, bez materiałów organicznych.

Tabela 28. Zawartość siarki siarczanowej w glebie

Obiekt*	Coroczne stosowanie siarki i materiałów organicznych		Działanie następcze siarki i materiałów organicznych	
	Rok I	Rok II	Rok I	Rok II
	mg S · kg⁻¹ s.m. ± SD			
Kontrola	2,93 ^{a**} ± 1,08	3,71 ^{ab} ± 1,45	2,93 ^a ± 1,08	3,71 ^{ab} ± 1,45
S	4,45 ^{abc} ± 1,27	6,05 ^{bcd} ± 0,99	4,45 ^{ab} ± 1,27	5,97 ^b ± 0,74
S + O	10,47 ^f ± 2,21	9,49 ^{ef} ± 1,68	10,47 ^d ± 2,21	4,39 ^{ab} ± 0,53
S + K	5,56 ^{bc} ± 1,12	6,74 ^{cd} ± 0,93	5,56 ^b ± 1,12	10,40 ^d ± 1,36
S + B	7,97 ^{de} ± 2,08	4,93 ^{abc} ± 1,27	7,97 ^c ± 2,08	5,38 ^b ± 1,11

*,** patrz Ryc. 27

W II roku badań średnia zawartość siarki siarczanowej w glebie była porównywalna z jej średnią zawartością oznaczoną w roku poprzednim. W całym okresie doświadczenia, zawartość przyswajalnej formy tego pierwiastka w glebie z reguły nie przekraczała wartości $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$

Po powtórny nawożeniu pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi, zawartość siarki siarczanowej była o 33-156% większa niż w glebie obiektu kontrolnego (nienawożonego), gdzie wyniosła $3,71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (Tabela 28). Ponownie, istotnie największą zawartością S-SO₄ cechowała się gleba obiektu nawożonego mieszaniną pulpy siarkowej z obornikiem ($9,49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) (Tabela 28). W odniesieniu do gleby obiektu kontrolnego (bez nawożenia), istotną zmianę zawartości S-SO₄ stwierdzono jeszcze tylko w glebie obiektu nawożonego mieszaniną pulpy siarkowej z kompostem z odpadów zielonych ($6,74 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) (Tabela 28).

W efekcie następczego działania zastosowanego nawożenia pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi, zawartość siarki siarczanowej była o 18-180% większa niż w glebie obiektu kontrolnego (nienawożonego) (Tabela 28). Istotnie największą zawartością S-SO₄ cechowała się gleba obiektu nawożonego mieszaniną pulpy siarkowej z kompostem z odpadów zielonych ($10,40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) (Tabela 28). W odniesieniu do gleby obiektu kontrolnego (bez nawożenia) nie stwierdzono istotnej statystycznie różnicy w zawartości siarki siarczanowej wśród pozostałych obiektów nawożonych.

Podobnie jak w badaniach własnych, zwiększenie zawartości siarki siarczanowej w glebie po zastosowaniu siarki elementarnej odnotowali także Gupta i in. [1988], Siwik-Ziomek i in. [2013] i Degryse i in. [2018]. Natomiast Skwierawska i in. [2008] po przeprowadzeniu trzyletniego doświadczenia polowego stwierdzili, że coroczne stosowanie S⁰ (w dawce 40, 80 i 120 kg · ha⁻¹) prowadziło do zwiększenia zawartości S-SO₄ w glebie dopiero w III roku badań (oznaczono odpowiednio 5,40, 9,60 i 11,0 mg · kg⁻¹ s.m. gleby, podczas gdy w glebie obiektu kontrolnego przed rozpoczęciem doświadczenia zawartość S-SO₄ wynosiła 4,7 mg · kg⁻¹ s.m. gleby). Autorzy podkreślili, że zastosowane nawożenie nie wpłynęło na zawartość S-SO₄ w glebie w I i II roku badań. Ponadto, uzyskane w III roku badań wyniki były porównywalne z wynikami zawartości S-SO₄ uzyskanymi po zastosowaniu takich samych dawek nawozu zawierającego siarczanową formę siarki. Obserwowane efekty w III roku badań świadczą o stopniowym utlenianiu formy elementarnej, co potwierdzają również Degryse i in. [2018]. Jak wskazali

Autorzy, jest to zjawisko korzystne, gdyż ogranicza wymywanie S-SO₄. A ponieważ utlenianie S⁰ jest procesem biologicznym, przebiega najsprawniej w okresie wegetacji roślin, kiedy panują optymalne warunki wzrostu mikroorganizmów. Natomiast proces ten zwalnia w miesiącach chłodnych, w których warunki sprzyjające wymywaniu S-SO₄ są wzmożone. Podobnie jak w badaniach własnych, Cifuentes i Lindemann [1993] stwierdzili, że po zastosowaniu mieszanek siarki elementarnej z materią organiczną (obornik świeży, obornik przekompostowany, resztki trawy bermudzkiej) zawartość S-SO₄ w glebie doświadczenia polowego była znacząco większa niż po aplikacji tylko siarki elementarnej. Autorzy zaznaczyli, że rodzaj wprowadzonej materii organicznej odgrywał istotną rolę w kształtowaniu procesu przemiany S⁰. Większą zawartość S-SO₄ stwierdzono po zastosowaniu siarki elementarnej w połączeniu ze świeżym obornikiem i resztkami trawy bermudzkiej niż po aplikacji mieszaniny siarki elementarnej i przekompostowanego obornika. Jak następnie wytłumaczyli, mogło to wynikać z większej zawartości azotu i podatności tych materiałów na rozkład, co z kolei mogło wpłynąć na liczebność populacji organizmów utleniających S⁰. Jednocześnie Autorzy zwrócili uwagę, że zawartość S-SO₄ w glebie doświadczenia polowego zwiększała się do 59 dnia trwania eksperymentu, po czym systematycznie się zmniejszała, a uzyskany wynik mógł nie odzwierciedlać w pełni stopnia utlenienia wprowadzonej S⁰, ze względu na potencjalne ryzyko strat S-SO₄ spowodowanych wymywaniem.

Dostępność siarki w glebie kształtują procesy biochemiczne zachodzące w tym środowisku [Kertesz i Mirleau 2004]. Jak podają Solberg i in. [2005] i Kopáček i in. [2014], uwolnione lub wprowadzone do roztworu glebowego jony S-SO₄ mogą zostać: zaadsorbowane na koloidach glebowych, zredukowane i zgromadzone w biomacie roślin i organizmów glebowych lub wymyte w głąb profilu glebowego. Zróżnicowane wyniki stosowanego nawożenia (mineralnego i organicznego) mogą być rezultatem zmiennych warunków glebowych i środowiskowych, kształtujących dynamikę i kierunek procesów zachodzących w glebie.

To, czy siarka organiczna zostanie przekształcona do jonów siarczanowych i w jakim tempie, zależy od wartości stosunku C:S w przekształcanej materii organicznej (co przedstawiono w rozdziale 1.4.) oraz warunków środowiskowych. Proces ten znacząco zwalnia w temperaturze poniżej 10°C i powyżej 40°C, a za optymalną uznaje się wartość ~30°C [Lucheta i Lambais 2012]. Cykliczna zmienność warunków wilgotnościowych w glebie (wysychanie/uwilgotnianie) nasila przemianę siarki organicznej, przy czym proces ten najsprawniej przebiega przy uwilgotnieniu

wynoszącym 60% polowej pojemności wodnej. Wraz ze zwiększającą się wartością pH gleby (do wartości 7,5), zwiększa się efektywność mineralizacji materii organicznej. Proces ten znacząco zwalnia wraz ze zwiększającą się zawartością cząstek ilastych i zachodzi sprawniej w ryzosferze niż poza nią [Grzebisz 2008, Lucheta i Lambais 2012]. Finalnym produktem mineralizacji siarki organicznej jest H_2S , który następnie ulega utlenieniu do S^0 (14) [Grzebisz 2008]:



W kolejnym etapie siarka elementarna ulega mikrobiologicznemu utlenieniu do formy siarczanowej (patrz rozdział 1.5.1., równanie (2)) i staje się dostępna dla roślin.

Na utlenianie siarki elementarnej w glebie wpływa szereg zmiennych, które częściowo zostały omówione w rozdziale 4.2.2. [rozmiar cząsteczek S^0 i właściwości gleby (temperatura, wilgotność, odczyn, struktura i zasobność w materię organiczną)]. Poza wspomnianymi czynnikami, także działania agrotechniczne mogą wywierać znaczący wpływ na przebieg tego procesu (poprzez oddziaływanie na właściwości gleby) [Germida i Janzen 1993]. Przy czym należy zaznaczyć, że proces ten w warunkach polowych będzie mniej efektywny niż w warunkach laboratoryjnych [Yang i in. 2010]. Ponadto efekt nawożenia siarką elementarną może być zróżnicowany w zależności od wyjściowych właściwości stanowiska, na którym będzie stosowana (liczebność populacji mikroorganizmów glebowych, zawartość węgla organicznego, liczba sezonów wegetacyjnych, dostępność resztek poźniwnych) [Gupta i in. 1988].

Stosowanie płodozmianu, sposób uprawy roli i wykorzystanie resztek poźniwnych wpływają na temperaturę gleby, która odgrywa dominującą rolę w regulacji procesu utleniania S^0 [Germida i Janzen 1993]. Ponadto, zabiegi te wpływają na strukturę gleby, napowietrzenie, uwilgotnienie i właściwości mikrobiologiczne. Stosowanie orki prowadzi do zaburzenia równowagi fizjologicznej mikroorganizmów w niszach ekologicznych oraz ograniczenia zasobów wody w glebie i transferu materii organicznej w głąb profilu, co powoduje utratę łatwo dostępnych dla mikroorganizmów składników pokarmowych i energii, a w konsekwencji ograniczenie ich liczebności i aktywności. Zabieg ten może także przyczynić się do pogorszenia struktury gleby [Lipiec i in. 2006, Gajda i in. 2010]. Natomiast stosowanie materiałów organicznych oraz wdrożenie uproszczonej agrotechniki może doprowadzić do zwiększenia aktywności mikrobiologicznej gleby [Wang i in. 2011], a tym samym efektywności przemiany S^0 .

Efektywność działania nawozu siarkowego w glebie jest także wynikiem aktywności życiowej rośliny uprawnej, która, pobierając wodę i składniki pokarmowe i wydzielając różne związki

chemiczne, modyfikuje panujące w warstwie korzeniowej warunki (wartość pH, wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, aktywność mikrobiologiczną) [Zheng i in. 2011]. Efektywność przemiany siarki elementarnej może różnić się w zależności od uprawianej rośliny, której eksudaty mogą stymulować lub hamować transformację S^0 do $S-SO_4$. Utlenianie S^0 zachodzi sprawniej w ryzosferze niż poza nią [Grayston i Germida 1990]. Uprawa roślin w monokulturze prowadzi do zmian w strukturze populacji mikroorganizmów i dominacji określonych gatunków organizmów, często fitopatogenów [Kowalska 2019]. Niezrównoważone wykorzystanie pestycydów może hamować utlenianie S^0 , przy czym stosując zalecane dawki efekt ten może być zminimalizowany [Germida i Janzen 1993].

Poziom zasobności gleby w składniki pokarmowe może mieć wpływ na tempo utleniania S^0 [Germida i Janzen 1993]. Stosowanie zbyt małych dawek nawozów mineralnych prowadzi do konkurencji o składniki między mikroorganizmami a roślinami [Kowalska 2019]. Wskutek tego efektywność przemiany S^0 będzie zredukowana, podobnie jak w przypadku stosowania zbyt dużych dawek, skutkujących zwiększającą się koncentracją rozpuszczalnych soli w roztworze glebowym [Keller 1969]. Ponadto w glebie, która w przeszłości była nawożona siarką elementarną, proces utleniania S^0 w początkowym okresie zachodzi bardziej dynamicznie niż w glebie, na której wcześniej jej nie stosowano. Jest to skutkiem namnażania się organizmów utleniających S^0 [Janzen i Bettany 1987, Li i in. 2005].

4.3.2.3. Zawartość węgla organicznego ogółem w glebie

Materia organiczna to istotny element kształtujący funkcjonalność i wydajność agroekosystemów, a jej duża zawartość może zwiększyć zasoby składników odżywczych i poprawić właściwości fizyczne i biologiczne środowiska glebowego [Holík i in. 2019].

W badaniach własnych stwierdzono, że zastosowanie nawożenia pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi miało niewielki wpływ na zawartość węgla organicznego ogółem w glebie (Tabela 29).

W I roku badań zawartość węgla organicznego ogółem w glebie mieściła się w przedziale 5,00-5,56 g C · kg⁻¹ s.m. Nie stwierdzono istotnej statystycznie różnicy w zawartości tego składnika w glebie poszczególnych obiektów.

W II roku badań średnia zawartość węgla organicznego ogółem w glebie była porównywalna z jego średnią zawartością oznaczoną w roku poprzednim. W całym okresie doświadczenia, zawartość tego składnika w glebie z reguły nie przekraczała wartości $6 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$

Tabela 29. Zawartość węgla organicznego ogółem w glebie

Obiekt*	Coroczne stosowanie siarki i materiałów organicznych		Działanie następcze siarki i materiałów organicznych	
	Rok I	Rok II	Rok I	Rok II
	$\text{g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.} \pm \text{SD}$			
Kontrola	$5,41^{ab} \pm 0,28$	$5,30^{ab} \pm 0,69$	$5,41^{a**} \pm 0,28$	$5,30^a \pm 0,69$
S	$5,00^a \pm 1,11$	$5,40^{ab} \pm 0,34$	$5,00^a \pm 1,11$	$5,13^a \pm 0,54$
S + O	$5,41^{ab} \pm 0,74$	$5,82^{ab} \pm 0,32$	$5,41^a \pm 0,74$	$5,12^a \pm 0,44$
S + K	$5,56^{ab} \pm 0,89$	$6,04^{ab} \pm 0,58$	$5,56^a \pm 0,89$	$5,23^a \pm 1,03$
S + B	$5,39^{ab} \pm 0,50$	$6,12^b \pm 0,60$	$5,39^a \pm 0,50$	$5,15^a \pm 0,77$

*, ** patrz Ryc. 27

Po powtórny nawożeniu pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi i w efekcie następczego działania zastosowanego nawożenia zawartość węgla organicznego ogółem mieściła się w przedziale odpowiednio $5,30\text{-}6,12 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i $5,12\text{-}5,30 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (Tabela 29). Niezależnie od strategii nawożenia, nie stwierdzono istotnej statystycznie różnicy w zawartości tego składnika w glebie poszczególnych obiektów.

W badaniach własnych nie wykazano istotnego wpływu zastosowanego nawożenia pulpą siarkową i jej mieszaninami z materiałami organicznymi na zawartość węgla organicznego ogółem w glebie. Należy zaznaczyć, że zmiana zasobów tego składnika zależy od wielu czynników (które omówiono w dalszej części tego podrozdziału). Odmienne wyniki uzyskali Gupta i in. [1988], którzy po 5 latach corocznego stosowania siarki elementarnej (przy dwóch poziomach intensywności: $22 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ i $44 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$) stwierdzili zmniejszenie zawartości węgla organicznego w glebie (oznaczono odpowiednio $28,9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ i $27,3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, podczas gdy w glebie obiektu kontrolnego $33,8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$). Mogło to być wynikiem zakwaszenia gleby, które prowadzi do zmian w rozpuszczalności materii organicznej i przyczynia się do jej wymywania [Schnitzer i Gupta 1964, Stroo i Alexander 1986]. Zwiększenie zawartości glebowej materii organicznej po zastosowaniu obornika podczas eksperymentu polowego stwierdzili Cen i in. [2020] i Wang i in. [2020]. Podobne wyniki uzyskali Tong i in. [2018] po aplikacji kompostu z odpadów zielonych. Autorzy stwierdzili, że zwiększenie zasobów tego

składnika w glebie było bardziej widoczne w miarę zwiększania dawki stosowanego materiału. Mazur i Mazur [2015], podczas wieloletniego doświadczenia polowego stwierdzili, że stosowanie obornika doprowadziło do zwiększenia zawartości węgla organicznego w glebie płowej i brunatnej odpowiednio o $3,53 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ i $2,16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Autorzy stwierdzili także, że wieloletnie stosowanie nawożenia mineralnego prowadziło do zwiększenia zawartości tego składnika w badanych glebach odpowiednio o $0,86 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ i $0,62 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Jednoczesne stosowanie nawozów mineralnych z materiałami organicznymi przynosi korzystniejsze efekty niż jednostronne stosowanie nawożenia mineralnego (które może prowadzić do zmniejszenia zasobów związków próchnicznych w glebie poprzez negatywne oddziaływanie na jej właściwości). Zwiększenie zawartości węgla organicznego po zastosowaniu nawożenia mineralnego może być efektem stymulacji produkcji biomasy i zwiększenia puli pozostałości poźniwnych, stanowiących substrat w procesie humifikacji [Myśków i in. 1996, Zhang i in. 2016]. Chen i in. [2019] po przeprowadzeniu trzyletniego eksperymentu polowego stwierdzili, że wprowadzenie do gleby słomy kukurydzianej w formie grubo zmielonej i granulowanej skutkowało zwiększeniem zawartości węgla związków próchnicznych odpowiednio o 34,7% i 28,4%. Jak podaje Chen i in. [2019], zwiększenie zawartości węgla organicznego po wprowadzeniu materiału organicznego może być bezpośrednio związane z aktywnością mikrobiologiczną gleby.

Materia organiczna podlega ciągłym przemianom, a jej ilość i jakość zależą od szybkości mineralizacji i humifikacji związków organicznych [Curyło i Telesiński 2020]. Zawartość materii organicznej szacuje się głównie na podstawie zawartości węgla organicznego w glebie. Zmiany zawartości węgla poszczególnych frakcji próchnicznych wynikają z oddziaływania chemicznych i biologicznych właściwości gleby [Zhao i in. 2016, Holík i in. 2019]. Ponieważ związki węgla mogą występować w formie nierozpuszczalnej, jak i rozpuszczalnej, czynniki oddziałujące na glebę kształtują jego zawartość. Wyróżnia się dwie grupy czynników kształtujących zasoby materii organicznej w glebie: naturalne i antropogeniczne. Czynniki naturalne (siedliskowe) są pochodną skały macierzystej, z której wykształciła się gleba, panujących warunków klimatycznych (kształtujących z kolei warunki wilgotnościowe, powietrzne i termiczne gleby), porastającej powierzchni gleby szaty roślinnej oraz ukształtowania terenu. Wśród czynników antropogenicznych, oddziałujących w największym stopniu na zasoby materii organicznej, są: sposób zagospodarowania terenu i przeprowadzane zabiegi agrotechniczne (nawożenie organiczne, kierunek zagospodarowania resztek poźniwnych, mechaniczna uprawa

roli oraz uprawa roślin w rotacji z uwzględnieniem roślin bobowatych i międzyplonów) [Bieńkowski i Jankowiak 2006, Kuś 2015, Bailey i in. 2019].

Z reguły gleby lekkie, wytworzone z piasków, cechują się mniejszą zasobnością w związki próchniczne niż gleby średnie i ciężkie, o większym udziale frakcji ilastej. Dodatkowo, gleby lekkie cechują się szybszym tempem rozkładu połączeń próchnicznych, przy małych zdolnościach ich akumulacji [Bieńkowski i Jankowiak 2006, Kuś 2015, Ukalska-Jaruga i in. 2017]. W glebie o większej zawartości frakcji ilastej, połączenia próchniczne są chronione przed wymyciem lub biologicznym rozkładem wskutek silnego związania z frakcją mineralną i ochronnego oddziaływania agregatów glebowych. Dodatkowo, w glebie o większym udziale wielowartościowych kationów (zwłaszcza Ca^{2+} i Mg^{2+}), powstające związki organiczne ulegają wytrąceniu (w formie trwałych związków kompleksowych), wskutek czego ograniczona zostaje ich podatność na wymywanie i mineralizację [Baldock i Nelson 2000]. Tempo rozkładu połączeń próchnicznych zwykle zwiększa się w miarę zwiększającej się temperatury, a ich zasoby zwykle zwiększają się wraz ze zwiększającym się uwilgotnieniem gleby. Korzystniejszy bilans wodny w glebie sprzyja produkcji biomasy (a tym samym gromadzeniu materiału organicznego) oraz ogranicza proces degradacji związków próchnicznych. Ponieważ związki próchniczne powstają na drodze procesów mikrobiologicznych, gleby charakteryzujące się większą liczebnością i różnorodnością biologiczną to zwykle siedliska bardziej zasobne w próchnicę [Baldock i Nelson 2000].

Gwałtowny ubytek zasobów węgla organicznego obserwuje się w wyniku zmiany sposobu użytkowania gruntu. Praktykowanie uprawy bezorkowej prowadzi do ograniczenia degradacji glebowej materii organicznej (o ok. $150\text{-}200 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ rocznie), w porównaniu z systemem płużnym [Kuś 2015, Silva i in. 2016]. Uprawa wieloletnich traw i roślin bobowatych sprzyja akumulacji materii organicznej, dlatego gleby użytków zielonych są bardziej zasobne w ten składnik niż grunty orne. Uprawa roślin jednorocznych w szerokich rzędach intensyfikuje degradację połączeń próchnicznych. Rośliny okopowe i kukurydza w największym stopniu zubożają zasoby tego składnika, podobnie jak uprawa monokulturowa [Bieńkowski i Jankowiak 2006, Grzebisz 2015, Ukalska-Jaruga i in. 2017, Pikuła 2019]. Zakładanie i utrzymywanie zadarnionych stref buforowych na granicy pól uprawnych, rolnicze wykorzystanie resztek poźniwnych oraz stałe i pełne pokrycie powierzchni gleby roślinami sprzyja gromadzeniu materii organicznej i ogranicza procesy erozyjne [Gonet 2007]. Częsta uprawa mechaniczna roli (orka) rozluźnia strukturę gleby,

co jest korzystne z punktu widzenia poprawy warunków wodnych i powietrznych. Zabieg ten ułatwia roślinom pobieranie składników odżywczych, zwłaszcza na stanowisku charakteryzującym się dużą zwięzłością. W perspektywie wieloletniej, intensywne uprawy mechaniczne gleby prowadzi do utraty zasobów węgla organicznego i kationów zasadowych. Wraz ze zwiększonym poziomem napowietrzenia gleby, zwiększa się tempo mineralizacji materii organicznej, a jednocześnie zmniejsza się pula ładunków o charakterze ujemnym ograniczających aktywność jonów H^+ [Tesfahunegn 2015, Pikuła 2019]. Skrajne wartości pH i zasolenia gleby spowalniają procesy rozkładu materiału organicznego i gromadzenia się humusu (poprzez oddziaływanie na aktywność mikroorganizmów i dostępność składników pokarmowych). Dodatkowo, mała wartość pH gleby sprzyja hydrolizie związków próchnicznych [Bot i Benites 2005, Markiewicz i in. 2014]. W warunkach naturalnych powstawanie substancji próchnicznych to długotrwały proces, dlatego poszukuje się szybszych i bardziej skutecznych sposobów na wzbogacenie gleby w związki humusowe [Karčauskienė i in. 2019]. Zrównoważony bilans materii organicznej stanowi podstawę racjonalnego gospodarowania jej zasobami, które zależą od równowagi między ilością wprowadzonego, a rozłożonego materiału organicznego [Baldock i Nelson 2000, Kalisz i in. 2010]. O dodatnim lub ujemnym bilansie próchnicy glebowej oraz jej cechach jakościowych decyduje kierunek procesów biochemicznych i szybkość mineralizacji materii organicznej [Mazur i Mazur 2015]. Zwiększenie zawartości materii organicznej w glebie stanowi proces długofalowy, możliwy do osiągnięcia w warunkach poprawnego gospodarowania jej bilansem. W praktyce rolniczej można wymienić kilka źródeł przychodu materii organicznej: nawozy naturalne (zwłaszcza obornik), organiczne (komposty) i zielone, resztki poźniwne, a także materiały odpadowe (masa pofermentacyjna, organiczna frakcja odpadów komunalnych) [Van-Camp i in. 2004, Elbl i in. 2019]. Po stronie rozchodów znajduje się mineralizacja połączeń próchnicznych powodowana ingerencją rolnika [Grzebisz 2015].

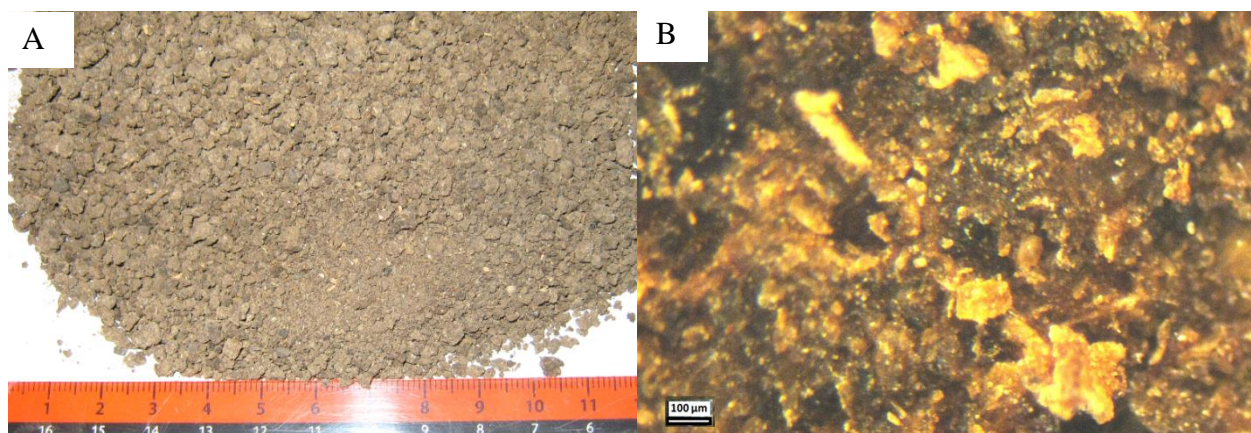
Zachowanie zasobów materii organicznej w glebach zasobnych w ten składnik oraz zwiększenie jej ilości na stanowiskach ubogich jest bardzo ważne z punktu widzenia ekologicznego oraz ekonomicznego. Prawidłowo zaplanowane i przeprowadzone zabiegi agrotechniczne prowadzą do zwiększenia potencjału produkcyjnego gleby. Natomiast brak równowagi w podejmowanych działaniach prowadzi do zaburzenia funkcjonowania całego agrosystemu. Nieracjonalna produkcja rolnicza prowadzi do degradacji struktury gleby, zwiększenia

jej podatności na erozję (wodną i wietrzną), migracji biogenów do środowiska, a także intensyfikacji mineralizacji połączeń próchnicznych i emisji dwutlenku węgla do atmosfery. Uwolniony węgiel przyczynia się do nasilenia efektu cieplarnianego i globalnego ocieplenia. Wobec powyższego ochrona zasobów materii organicznej w glebie jest istotna z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju [Van-Camp i in. 2004, Kuś 2015, Ukalska-Jaruga i in. 2017].

4.4. Właściwości granulatu pulpy siarkowej

Ze względu na dużą konkurencję na rynku nawozowym oraz specyficzne wymagania rolnictwa, produkcja najwyższej jakości nawozów ma dla producentów fundamentalne znaczenie. Obok doskonalenia już stosowanych technologii produkcji istotne jest wprowadzanie do obrotu nowych wyrobów, stanowiących odpowiedź na potrzeby współczesnego rolnictwa. Nawóz dobrej jakości cechuje się parametrami fizycznymi i chemicznymi zapewniającymi właściwe przechowywanie i transport, a także efektywne stosowanie produktu [Malinowski i in. 2015].

Granulat nawozowy (Ryc. 32A) przygotowany z pulpy siarkowej i obornika granulowanego bydlęcego cechował się porowatą strukturą (Ryc. 32B). Cecha ta może być korzystna z punktu widzenia zwiększenia rozpuszczalności granul i uzyskania dużej powierzchni kontaktu nawozu z glebą.



Ryc. 32. Granulat nawozowy na bazie pulpy siarkowej i obornika; A – widok makroskopowy; B – widok mikroskopowy (fot. J. Sołtys)

Jak zaznaczono w metodyce, mieszankę zgranulowano i wysuszono, w efekcie przygotowany granulat nawozowy cechował się wilgotnością wynoszącą 2,81% (Tabela 30). Wartość ta była

mniejsza niż wartość wilgotności komponentów mieszanki – pulpy siarkowej (67,7%) i obornika (6,3%) (Tabela 8).

Tabela 30. Właściwości granulatu pulpy siarkowej i obornika

Parametr	Jednostka	Wartość
Frakcja granulometryczna o średnicy w mm	<0,25 mm	9,58
	0,25–0,5 mm	10,7
	0,5–1,02 mm	18,8
	1,02–2,0 mm	30,0
	>2,0 mm	30,9
Wilgotność		2,81
Gęstość nasypowa	kg · m ³	485

Zdolność nawozu do pochłaniania wody z atmosfery może być problematyczna z punktu widzenia jego aplikacji, przechowywania i transportu [Turan i in. 2011]. Cecha ta powoduje zbrylanie się ziaren materiału do dużych aglomeratów. Większość nawozów wykazuje tendencję do zbrylania, co jest obserwowane w okresie tygodni bądź miesięcy ich składowania [Albadarin i in. 2017]. Oferowane na rynku granulowane nawozy naturalne, organiczne i organiczno-mineralne cechują się uwilgotnieniem wynoszącym około 10% [Fertigo..., Mestall Polska..., Mój Eko-Ogród...]. W odniesieniu do materiałów mineralnych, aby uniknąć zbrylania, wilgotność nawozów zawierających azot w formie NO₃⁻, NH₄⁺ i NH₂ nie powinna przekraczać 0,5%, natomiast dla nawozów mineralnych zawierających azot i fosfor w stosunku wyższym lub niższym niż 1:1 wilgotność nie powinna przekraczać odpowiednio <1,0% i <1,5%. Nawozy nie zawierające azotanu amonu oraz superfosfaty powinny zawierać odpowiednio <2,0% i 2,5% wilgoci. W celu utrzymania właściwości fizycznych nawozu na odpowiednim poziomie, stosuje się różne dodatki. Jednakże nie jest to zabieg niezbędny, możliwe jest stosowanie innych metod pozwalających uniknąć aglomeracji cząstek tego materiału (suszenie) [Kiiski i Dittmar 2016].

Na podstawie analizy sitowej określono skład ziarnowy przygotowanego granulatu nawozowego, stanowiący procentowy udział poszczególnych frakcji granulometrycznych w stosunku do całkowitej ilości przesianego materiału. Znaczną część tego testowanego materiału stanowiła frakcja o średnicy od 0,50 do > 2,0 mm, której sumaryczny procentowy udział wyniósł 79,7% (Tabela 30).

Rozkład wielkości ziaren może oddziaływać na inne właściwości fizyczne nawozów. Granule charakteryzujące się większą średnicą dłużej rozpuszczają się w wodzie niż ziarna o małej średnicy

[Rahmanian i in. 2015]. Natomiast nawozy w formie sproszkowanej bądź drobnoziarnistej wykazują większą tendencję do zbrylania. Ze względu na większą gęstość nasypową, transport i przechowywanie granul o większej średnicy jest efektywniejsze, biorąc pod uwagę aspekty ekonomiczne. Ponadto wielkość cząstek nawozu oraz rozkład wielkości ziaren ma bezpośredni wpływ na równomierność rozsiewu tego materiału. W związku z tym zakłada się, że docelowa wielkość granul prototypu nawozu powinna być większa, np. 1-5 mm, lub nawet 2-5 mm. Wprowadzanie nawozu z wykorzystaniem mechanicznego sprzętu polowego prowadzi do najbardziej regularnego rozsiewu przy stosowaniu nawozów o średnicy granul 1-5 mm. Nawozy gruboziarniste wykazują mniejszą zdolność do pylenia, przez co straty produktu podczas jego stosowania i towarzyszące temu problemy środowiskowe są zredukowane [Diettmair 2012].

Gęstość nasypowa przygotowanego granulatu nawozowego, stanowiąca iloraz masy suchego materiału wypełniającego określoną objętość, wynosiła $485 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (Tabela 30). Zwiększenie wartości tego parametru związane jest bezpośrednio ze zwiększającym się uwilgotnieniem i spoistością kruszywa. Granulowanie, jako mechaniczny proces zachodzący w określonych warunkach wilgotności, temperatury i ciśnienia, jest jednym ze sposobów zagęszczania materiału. Zagęszczanie drobnych ziaren kruszywa zwiększa wartość gęstości nasypowej. Jest to zjawisko korzystne i pożądane, ponieważ pozwala na redukcję kosztów i trudności związanych z przechowywaniem, przetwarzaniem, transportem i wykorzystaniem materiałów charakteryzujących się niską wartością gęstości nasypowej [Gilvari i in. 2019, Międażyś i in. 2019]. Ponadto znajomość wartości tego parametru jest ważna w celu kalibracji sprzętu do rozsiewania nawozów. Na podstawie wartości gęstości nasypowej materiały ziarniste klasyfikuje się jako lekkie, gdy wartość tego parametru wynosi $\sim 400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, a ciężkie gdy jego wartość wynosi $\sim 1900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [Montanari i in. 2017 za Panien i in. 2006 i Gressier i in. 2010].

5. Wnioski

W oparciu o wyniki uzyskane w badaniu ankietowym sformułowano poniższy wniosek:

1. Wielkość rocznej produkcji pulpy siarkowej w przebadanych oczyszczalniach ścieków w Polsce (zakładach o projektowej maksymalnej przepustowości $> 50\,000\text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) wyniosła około 40 Mg.

W oparciu o wyniki uzyskane w doświadczeniu inkubacyjnym sformułowano poniższe wnioski:

2. Zawartość siarki siarczanowej w glebie bardzo lekkiej i ciężkiej z dodatkiem pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi (obornikiem granulowanym bydlęcym, osadem pofermentacyjnym i biowęgłem) istotnie się zwiększała do 60 dnia inkubacji. Oznaczona w kolejnych terminach (dzień 120 i 240) zawartość tego pierwiastka była z reguły istotnie mniejsza niż zawartość oznaczona w 60 dniu, jednak wciąż większa niż w dniu rozpoczęcia inkubacji.

3. Aplikacja pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi prowadziła do istotnego zwiększenia zasobności w przyswajalną formę siarki i obniżenia wartości pH obu badanych gleb. Stopień oddziaływania pulpy siarkowej na wymienione parametry zwiększył się wraz ze zwiększeniem dawki siarki. Stwierdzono dodatnie oddziaływanie materiałów organicznych na zawartość siarki siarczanowej i wartość pH obu gleb.

4. Zróżnicowanie aktywności dehydrogenaz w glebie lekkiej z dodatkiem pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi było małe, natomiast w glebie ciężkiej aktywność omawianych enzymów z reguły była ograniczona obecnością wprowadzonych materiałów. Korzystne oddziaływanie materiałów organicznych (obornika granulowanego i osadu pofermentacyjnego) na aktywność dehydrogenaz wykazano głównie w początkowym etapie inkubacji (do 30 dnia).

5. Aplikacja pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi miała niewielki wpływ na zawartość węgla organicznego ogółem w inkubowanych glebach (istotną zmianę wartości tego parametru, w odniesieniu do gleby obiektu kontrolnego, odnotowano tylko w niektórych obiektach gleby ciężkiej).

W oparciu o wyniki uzyskane w dwuletnim doświadczeniu polowym sformułowano poniższe wnioski:

6. Plon roślin nawożonych był istotnie statystycznie większy od plonu roślin kontrolnych (nienawożonych). W porównaniu do nawożenia pulpą siarkową, aplikacja mieszanin pulpy siarkowej z materiałami organicznymi (obornikiem granulowanym bydlęcym, kompostem z odpadów zielonych i biowęglem) nie skutkowała zwiększeniem plonu świeżej i suchej masy części nadziemnych kukurydzy uprawianej na kiszonkę, bez względu na strategię nawożenia (zarówno dla corocznego stosowania siarki i materiałów organicznych, jak i dla ich następczego działania).

7. W I roku prowadzenia doświadczenia polowego największą zawartością azotu ogółem cechowały się rośliny nawożone mieszaninami pulpy siarkowej z obornikiem i z biowęglem. W II roku badań, dla obu strategii nawożenia nie wykazano istotnego statystycznie zróżnicowania zawartości azotu ogółem częściach nadziemnych nawożonej kukurydzy. W całym okresie prowadzenia doświadczenia, zawartość siarki ogółem w roślinach nawożonych była porównywalna lub istotnie mniejsza niż zawartość oznaczona w roślinach kontrolnych (nienawożonych).

8. W stosunku do gleby obiektu kontrolnego, nie wykazano istotnego statystycznie wpływu zastosowanego nawożenia na wartość pH gleby w I i II roku doświadczenia polowego. W okresie dwóch lat badań najkorzystniejszy wpływ na wartość pH gleby wykazała aplikacja mieszanin pulpy siarkowej z obornikiem oraz z kompostem z odpadów zielonych.

9. Aplikacja mieszanin pulpy siarkowej z materiałami organicznymi prowadziła z reguły do istotnego zwiększenia zawartości siarki siarczanowej w glebie doświadczenia polowego w stosunku do gleby nienawożonej, a częściowo również w stosunku do gleby nawożonej pulpą siarkową bez dodatku materiałów organicznych. W I roku badań istotnie największą zawartością siarki siarczanowej cechowała się gleba nawożona pulpą siarkową i obornikiem. Zależność tę potwierdzono po powtórnej aplikacji tych materiałów w II roku doświadczenia polowego. Przy ocenie następczego działania zastosowanych materiałów, największą zawartością siarki siarczanowej cechowała się gleba nawożona pulpą siarkową i kompostem z odpadów zielonych.

10. W obu latach badań nie wykazano istotnego wpływu zastosowanego nawożenia na zawartość węgla organicznego ogółem w glebie doświadczenia polowego.

W oparciu o działania podjęte w celu opracowania granulatu pulpy siarkowej sformułowano poniższy wniosek:

11. Przygotowany granulak nawozowy cechował się porowatą strukturą. Był to materiał z przewagą granul o średnicy 0,5-3 mm, małej gęstości nasypowej i uwilgotnieniu.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań dokonano weryfikacji przyjętej hipotezy badawczej. Stwierdzono, że **wielkość produkcji pulpy siarkowej pochodzącej z procesu odsiarczania biogazu uzasadnia wykorzystanie tego odpadu jako surowca w procesach produkcyjnych, przy czym wskazana jest pogłębiona inwentaryzacja skali jego produkcji w Polsce. Aplikacja pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi umożliwia wzbogacenie gleb w łatwo dostępną siarkę (przy mniejszym wpływie na zawartość węgla organicznego ogółem), jednakże może powodować obniżenie wartości pH gleb i ograniczyć ich aktywność enzymatyczną. Kierunek oddziaływania mieszanin pulpy siarkowej i materiałów organicznych na wielkość i skład chemiczny plonu części nadziemnych kukurydzy nie jest jednoznaczny, dlatego proponuje się weryfikację oddziaływania tych materiałów w innych warunkach pogodowych i glebowych. Stworzenie granulatu z pulpy siarkowej i materiału organicznego jest technicznie możliwe (jednakże zalecane jest kontynuowanie prac z tym związanych w celu opracowania technologii pozwalającej na uzyskanie produktu o pożądanym cechach jakościowych).**

6. Literatura

- Alam S. M., Naqvi S. S., Ansari M. R.** 1999. Impact of soil pH on nutrient uptake by crop plants. [W:] Handbook of plant and crop stress. 2nd ed. Red. M. Pessaraki. Marcel Dekker, Inc., New York, 51-60.
- Albadarin A. B., Lewis T. D., Walker G. M.** 2017. Granulated polyhalite fertilizer caking propensity. Powder Technol., 308, 193-199.
- Allen-King R. M., Grathwohl P., Ball W. P.** 2002. New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. Adv. Water Resour., 25(8-12), 985-1016.
- Alexander M.** 1977. Microbial transformations of sulfur. [W:] Introduction to soil microbiology. 2nd ed. Red. M. Alexander. John Wiley & Sons, New York, 356-358.
- Antoniadis V., Hatzis F., Bachtsevanidis D., Koutroubas S. D.** 2015. Phosphorus availability in low-p and acidic soils as affected by liming and P addition. Commun. Soil Sci. Plan., 46(10), 1288-1298.
- Antoniadis V., Levizou E., Shaheen S. M., Ok Y. S., Sebastian A., Baum C., Prasad M. N.V., Wenzel W. W., Rinklebe J.** 2017. Trace elements in the soil-plant interface: phytoavailability, translocation, and phytoremediation – a review. Earth-Sci. Rev., 171, 621-645.
- Atilgan A., Coskan A., Oz H.** 2013. Management of manure from livestock housing and its environmental potential impact on water resources. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, 1/III, 13-23.
- Ayilara M. S., Olanrewaju O. S., Babalola O. O., Odeyemi O.** 2020. Waste management through composting: challenges and potentials. Sustainability, 12, 4456.
- Aziz M. A., Ahmad H. R., Corwin D. L., Sabir M., Hakeem K. R., Öztürk M.** 2017. Influence of farmyard manure on retention and availability of nickel, zinc and lead in metal-contaminated calcareous loam soils. J. Environ. Eng. Landsc. Manag., 25(3), 289-296.
- Bai Y., Wang G., Cheng Y., Shi P., Yang C., Yang H., Xu Z.** 2019. Soil acidification in continuously cropped tobacco alters bacterial community structure and diversity via the accumulation of phenolic acids. Sci. Rep., 9(1), 12499.

- Bailey V. L., Pries C. H., Lajtha K.** 2019. What do we know about soil carbon destabilization? *Environ. Res. Lett.*, 14, 083004.
- Baldock J., Nelson P.** 2000. Soil organic matter. [W:] *Handbook of soil science*. Red. M. E. Sumner. CRC Press, Boca Raton, B25-B84.
- Baldock J.** 2007. Composition and cycling of organic carbon in soil. [W:] *Nutrient cycling in terrestrial ecosystems*. Red. P. Marschner, Z. Rengel. Springer-Verlag, Berlin, 1-35.
- Bandosz T. J.** 2002. On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures. *J. Colloid Interface Sci.*, 246(1), 1-20.
- Baran S., Turski R.** 1996. *Ćwiczenia specjalistyczne z utylizacji odpadów i ścieków*. Wydawnictwo Akademii Rolniczej, Lublin, ss. 136.
- Barczak B.** 2010. Siarka jako składnik pokarmowy kształtujący wielkość i jakość plonów wybranych roślin uprawnych. *Rozprawy. Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy*, 144, ss. 131.
- Barlóg P., Hlisnikovský L., Kunzová E.** 2020. Effect of digestate on soil organic carbon and plant-available nutrient content compared to cattle slurry and mineral fertilization. *Agronomy*, 10, 379.
- Bick J. A., Leustek T.** 1998. Plant sulfur metabolism-the reduction of sulfate to sulfite. *Curr. Opin. Plant. Biol.*, 1(3), 240-244.
- Bielański A.** 2010. *Podstawy chemii nieorganicznej*. PWN, Warszawa, ss. 1080.
- Bielińska E. J., Futa B., Mocek A.** 2008. Wpływ zabiegów agrotechnicznych na funkcjonowanie krajobrazu rolniczego. *Inżynieria Rolnicza*, 12 (10(108)), 7-15.
- Bielińska E. J., Futa B., Mocek-Płóćiniak A.** 2014. *Enzymy glebowe jako bioindykatory jakości i zdrowotności gleby*. Monografia Naukowa. Towarzystwo Wydawnictw Naukowych Libropolis, Lublin, ss. 107.
- Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M.** 2011. Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013. *Inż. Ochr. Środ.*, 14 (4), s. 375-384.
- Bieńkowski J., Jankowiak J.** 2006. Zawartość węgla organicznego w glebie i jego zmiany pod wpływem różnych systemów produkcji. *Fragm. Agron.*, 2, 216-225.
- Biuletyn Państwowej Służby Hydrologiczno-Meteorologicznej 2003-2007. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Warszawa.

- Blum S. C., Lehmann J., Solomon D., Caires E. F., Alleoni L. R. F.** 2013. Sulfur forms in organic substrates affecting S mineralization in soil. *Geoderma*, 200-201, 156-164.
- Bobowiec A., Tabak M.** 2018. The effect of waste sulfur obtained during biogas desulfurization on the availability of selected trace elements in soil. *Geol. Geophys. Environ.*, 44/4, 345-355.
- Bot A., Benites J.** 2005. The importance of soil organic matter. Key to drought-resistant soil and sustained food and production. *FAO soils bulletin*. FAO, Rome, ss. 78.
- Brennan E. B., Acosta-Martínez V.** 2019. Cover crops and compost influence soil enzymes during six years of tillage-intensive, organic vegetable production. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 83, 624-637.
- Breś P., Gaj R., Grzebisz W., Kaniuczak Z., Mrówczyński M., Paradowski A., Pruszyński G., Pruszyński S., Siódmiak J., Sulewska H., Tekiel A., Wachowiak H.** 2007. Integrowana produkcja kukurydzy. Red. Z. Kaniuczak, S. Pruszyński. Instytut Ochrony Roślin, Poznań, ss. 78.
- Brimblecombe P.** 2011. The global sulfur cycle. [W:] *Geochemistry of earth surface systems*. Red. H. D. Holland, K. Turekian. Elsevier, Amsterdam, 129-199.
- Bouranis D. L., Chorianopoulou S. N., Margetis M., Saridis G. I., Sigalas P. P.** 2018. Effect of elemental sulfur as fertilizer ingredient on the mobilization of iron from the iron pools of a calcareous soil cultivated with durum wheat and the crop's iron and sulfur nutrition *Agriculture*, 8(2), 20.
- Cai Z., Wang B., Xu M., Zhang H., He X., Zhang L., Gao S.** 2014. Intensified soil acidification from chemical N fertilization and prevention by manure in an 18-year field experiment in the red soil of southern China. *J. Soils Sediments.*, 15(2), 260-270.
- Calviño P. A., Andrade F. H., Sadras V. O.** 2003. Maize yield as affected by water availability, soil depth, and crop management. *Agron. J.*, 95, 275-281.
- Campbell G. W., Smith R. I.** 1996. Spatial and temporal trends in atmospheric sulphur deposition to agricultural surfaces in the United Kingdom. *Proceedings of the Fertiliser Society*, London, 378, ss. 24.
- Canfield D.** 2001. Biogeochemistry of sulfur isotopes. *Rev. Mineral. Geochem.*, 43(1), 607-636.
- Cardelli R., Saviozzi A., Cipolli S., Riffaldi R.** 2008. Compost and cattle manure as sources of inorganic sulphur to soil. *Arch. Agron. Soil Sci.*, 54(2), 139-147.

- Casteel S. N., Chien S. H., Gearhart M. M.** 2019. Field evaluation of ammonium sulfate versus two fertilizer products containing ammonium sulfate and elemental sulfur on soybeans. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 50(22), 1-7.
- Cen Y., Guo L., Liu M., Gu X., Li C., Jiang G.** 2020. Using organic fertilizers to increase crop yield, economic growth, and soil quality in a temperate farmland. *Peer J.*, 8, e9668.
- Cenini V., Fornara D., McMullan G., Ternan N., Carolan R., Crawley M. J., Clement J. C., Lavorel S.** 2016. Linkages between extracellular enzyme activities and the carbon and nitrogen content of grassland soils. *Soil Biol. Biochem.*, 96, 198-206.
- Chang E. H., Chung R. S., Wang F. N.** 2008. Effect of different types of organic fertilizers on the chemical properties and enzymatic activities of an Oxisol under intensive cultivation of vegetables for 4 years. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 54(4), 587-599.
- Charlson R. J., Anderson T. L., McDuff R. E.** 1992. The sulfur cycle. [W:] *Global biogeochemical cycles*. Red. S. S. Butcher, R. J. Charlson, G. H. Orians, G. V. Wolfe. Elsevier, Amsterdam, 50, 285-300.
- Chien S. H., Gearhart M. M., Villagarcía S.** 2011. Comparison of ammonium sulfate with other nitrogen and sulfur fertilizers in increasing crop production and minimizing environmental impact: a review. *Soil Sci.*, 176(7), 327-335.
- Chen X., Wu J., Opoku-Kwanowaa Y.** 2019. Effects of returning granular corn straw on soil humus composition and humic acid structure characteristics in saline-alkali soil. *Sustainability*, 12, 1005.
- Cherr C. M., Scholberg J. M. S., McSorley R.** 2006. Green manure approaches to crop production. *Agron. J.*, 98(2), 302-319.
- Ciarkowska K., Gambuś F.** 2004. Aktywność dehydrogenaz w glebach zanieczyszczonych metalami ciężkimi w rejonie Olkusza. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 501, 79-85.
- Ciborowski M.** Możliwości zastosowania koagulantu PIX w przeróbce osadów ściekowych, http://62.129.212.100/img/pdf/mikolajki2008/07_Mozliwosci_zastosowania_koagulantu_PIX_w_przerobce_osadow_sciekowych.pdf [dostęp online 26.05.2021 r.]
- Cichy B., Paszek A.** 2003. Nawozy ciekłe o wysokiej zawartości siarki. Nawozy i Nawożenie – *Fertilizers and Fertilization*, 4(17), 31-39.
- Cifuentes F. R., Lindemann W. C.** 1993. Organic matter stimulation of elemental sulfur oxidation in a calcareous soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57(3), 727.

- Clapp J. G.** 2002. One good way to add punch to starters: include sulfur. *Fluid Journal*, 10(3).
- Concidian D.** 2005. Sulfur (in biological systems). [W:] *Van nostrand's scientific encyclopedia*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 9, ss. 4192.
- Cooper R. M., Williams J. S.** 2004. Elemental sulphur as an induced antifungal substance in plant defence. *J. Exp. Bot.*, 55(404), 1947-1953.
- Correa C. C. C., Teodoro P. E., da Silva F. A., Ribeiro L. P., Zanuncio A. S., Ceccon G., Torres F. E.** 2017. Macronutrients release by green manure species grown in cerrado/pantanal ecotone. *Biosci. J.*, 33(4), 914-922.
- Cremlyn R. J.** 1996. *An Introduction to organosulphur chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, ss. 262.
- Çerçioğlu M.** 2019. Compost effects on soil nutritional quality and pepper (*Capsicum annuum L.*) yield. *Tarim. Bilim. Derg.*, 25(2), 155-162.
- Curyło K., Telesiński A.** 2020. Use of phosphatase and dehydrogenase activities in the assessment of calcium peroxide and citric acid effects in soil contaminated with petrol. *Open Life Sci.*, 15(1), 12-20.
- Czekała J.** 2009. Osady ściekowe - nawóz czy odpad? *Wodociągi-Kanalizacja*, 1, 30-33.
Dane publiczne IMGW-PIB, <https://dane.imgw.pl/> [dostęp online 21.01.2021 r.].
- Degryse F., Ajiboye B., Baird R., da Silva R. C., McLaughlin M. J.** 2016. Oxidation of elemental sulfur in granular fertilizers depends on the soil-exposed surface area. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 80(2), 294-305.
- Degryse F., da Silva R. C., Baird R., Beyrer T., Below F., McLaughlin M. J.** 2018. Uptake of elemental or sulfate-S from fall- or spring-applied co-granulated fertilizer by corn – a stable isotope and modeling study. *Field Crops Res.*, 221, 322-332.
- Dekadowy Biuletyn Agrometeorologiczny 2001-2002. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Warszawa.
- De Kok L. J., Castro A., Durenkamp M., Stuiver C. E. E., Westerman S., Yang L., Stulen I.** 2002. Sulphur in plant physiology. [W:] *Sulfur fertilizers: demand production and use*, Proceedings no. 500. The International Fertiliser Society, York, ss. 26.
- DeSutter T. M., Cihacek L. J.** 2009. Potential agricultural uses of flue gas desulfurization gypsum in the northern great plains. *Agron. J.*, 101(4), 817-825.

- Dewi-Hayati P. K., Sutoyo A., Syarif A., Prasetyo T.** 2014. Performance of maize single-cross hybrids evaluated on acidic soils. *Int. J. Adv. Sci. Eng. Inf. Technol.*, 4, 30-33.
- Dick W. A., Kost D., Chen L.** 2008. Availability of sulfur to crops from soil and other sources [W:] Sulfur: a missing link between soils, crops, and nutrition. *Red. J. Jez. Agron. Monogr.*, ASA, CSSA, SSSA, Madison, 50, 59-82.
- Diettmann H.** 2012. Fertilizers, 4. Granulation. [W:] Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. *Red. Wiley-VCH. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, 253-272.
- Dietz K. J.** 1989. Leaf and chloroplast development in relation to nutrient availability. *J. Plant Physiol.*, 134(5), 544-550.
- Dobermann A., Cassman K. G.** 2002. Plant nutrient management for enhanced productivity in intensive grain production systems of the United States and Asia. *Plant Soil*, 247, 153-175.
- Dou S., Shan J., Song X., Cao R., Wu M., Li C., Guan S.** 2020. Are humic substances soil microbial residues or unique synthesized compounds? A perspective on their distinctiveness. *Pedosphere*, 30(2), 159-167.
- Droux M.** 2004. Sulfur assimilation and the role of sulfur in plant metabolism: A survey. *Photosynth. Res.*, 79(3), 33-48.
- Dubas A.** 1981. Kukurydza w gospodarstwie wielkoobszarowym. *PWRiL, Warszawa*, ss. 113.
- Dubuis P. H., Marazzi C., Städler E., Mauch F.** 2005. Sulphur deficiency causes a reduction in antimicrobial potential and leads to increased disease susceptibility of oilseed rape. *J. Phytopathol.*, 153, 27-36.
- Durenkamp M., De Kok L. J.** 2004. Impact of pedospheric, atmospheric sulphur nutrition on sulphur metabolism of *Allium cepa* L. a species with a potential sink capacity for secondary sulphur compounds. *J. Exp. Bot.*, 55, 1821-1830.
- Dusza E., Saran E., Kupka A. M.** 2017. Możliwość wykorzystania ustabilizowanych i odwodnionych osadów ściekowych z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Reczu na cele przyrodnicze. *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, 19(2), 13-22.
- Dworecki Z., Adamski M.** 2012. Wpływ uproszczenia technologii oczyszczania biogazu na efektywność procesu. *Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe*, 13(10), 98-101.

- Ejigu W., Selassie Y. G., Elias E., Damte M.** 2021. Integrated fertilizer application improves soil properties and maize (*Zea mays L.*) yield on Nitisols in Northwestern Ethiopia. *Heliyon*, 7(2), e06074.
- Ebl J., Maková J., Javoreková S., Medo J., Kintl A., Lošák T., Lukas V.** 2019. Response of microbial activities in soil to various organic and mineral amendments as an indicator of soil quality. *Agronomy*, 9(9), 485.
- Engardt M., Simpson D., Schwikowski M., Granat L.** 2017. Deposition of sulphur and nitrogen in Europe 1900-2050. Model calculations and comparison to historical observations. *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.*, 69, 1328945.
- Ercoli L., Arduini I., Mariotti M., Lulli L., Masoni A.** 2012. Management of sulphur fertiliser to improve durum wheat production and minimise S leaching. *Eur. J. Agron.*, 38, 74-82.
- Eriksen J.** 1994. Soil organic matter as a source of plant-available sulphur. *Nor. J. Agric. Sci.*, 15, 77-81.
- Eriksen J., Thorup-Kristensen K.** 2002. The effect of catch crops on sulphate leaching and availability of S in the succeeding crop on sandy loam soil in Denmark. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 90(3), 247-254.
- Eriksen J.** 2005. Gross sulphur mineralisation-immobilisation turnover in soil amended with plant residues. *Soil Biol. Biochem.*, 37(12), 2216-2224.
- Eriksen J.** 2009. Soil sulfur cycling in temperate agricultural systems. *Adv. Agron.*, 102, 55-89.
- Escudero A., Blanco F., Lacalle A., Pinto M.** 2015. Struvite precipitation for ammonium removal from anaerobically treated effluents. *J. Environ. Chem. Eng.*, 3, 413-419.
- Fageria N. K., Baligar V. C.** 2008. Ameliorating soil acidity of tropical oxisols by liming for sustainable crop production. *Adv. Agron.*, 345-399.
- FAO, ITPS. 2015. Status of the World's Soil Resources (SWSR) – Main Report. Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils, Rome, Italy, ss. 607, <http://www.fao.org/3/i5199e/i5199e.pdf> [dostęp online 22.03.2021 r.].
- FAO Statistical Databases, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> [dostęp online 28.04.2020 r.].
- Fawzi Abed M. A.** 1976. Rate of elemental sulfur oxidation in some soils of Egypt as affected by the salinity level, moisture, texture, temperature and inoculation. *Beitr. Trop. Landwirtsch. Veterinarmed.*, 14(2), 179-185.

- Fenger J.** 2009. Air pollution in the last 50 years – from local to global. *Atmos. Environ.*, 43, 13-22.
- Ferreira G., Behl H. B., Hokanson E., Thomason W. E., Teutsch C. D.** 2015. The interaction of drought stress and heat stress as determinant of dry matter yield and nutritional composition of maize (*Zea mays L.*) whole-plant for silage. *Maydica*, 60(1), M6.
- Fertigo, <https://doktorogrodnik.pl/obornik-granulowany/>, [dostęp online 03.06.2021 r.].
- Fierer N., Jackson R. B.** 2006. The diversity and biogeography of soil bacterial communities. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 103(3), 626-631.
- Filipek-Mazur B., Gorczyca O., Tabak M.** 2017. The effect of sulphur-containing fertilizers on soil biological properties. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*, 17(2), 69-81.
- Filipek T., Skowrońska M.** 2013. Aktualnie dominujące przyczyny oraz skutki zakwaszenia gleb użytkowanych rolniczo w Polsce. *Acta Agroph.*, 20(2), 283-294.
- Fismes J., Vong P. C., Guckert A., Frossard E.** 2000. 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.*, 12, 127-141.
- Frare L. M., Vieira M. G. A., Silva M. G. C., Pereira N. C., Gimenes M. L.** 2010. Hydrogen sulfide removal from biogas using Fe/EDTA solution: gas/liquid contacting and sulfur formation. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 29(1), 34-41.
- Freney J. R.** 1986. Forms and reactions of organic sulfur compounds in soils. [W:] Sulfur in agriculture. *Agron. Monogr. ASA, CSSA, SSSA, Madison*, 27, 207-232.
- Freney J. R., Williams C. H.** 1983. The sulphur cycle in soil. [W:] The global biogeochemical sulphur cycle. *Red. M. V. Ivanov, J. R. Freney. John Wiley & Sons, Chichester*, 129-201.
- Fuentes-Lara L. O., Medrano-Macías J., Pérez-Labrada F., Rivas-Martínez E. N., García-Enciso E. L., González-Morales S., Juárez-Maldonado A., Rincón-Sánchez F., Benavides-Mendoza A.** 2019. From elemental sulfur to hydrogen sulfide in agricultural soils and plants. *Molecules*, 24(12), 2282.
- Fujii K.** 2014. Soil acidification and adaptations of plants and microorganisms in bornean tropical forests. *Ecol. Res.*, 29, 371-381.
- Fulkerson W. J., Lowe K. F., Hume D. E.** 2011. Forages and pastures: perennial forage and pasture crops-establishment and maintenance. [W:] *Encyclopedia of dairy sciences*.

- reference module in food science. 2nd ed. Red. J. W. Fuquay, P. F. Fox, P. L. H. McSweeney. Elsevier Academic Press, London, 586-593.
- Furtak K., Grządziel J., Gałązka A., Niedźwiecki J.** 2019. Analysis of soil properties, bacterial community composition, and metabolic diversity in fluvisols of a floodplain area. *Sustainability*, 11, 3929.
- Gaffney J. S., Marley N. A., Clark S. B.** 1996. Humic and fulvic acids and the organic colloidal materials in the environment. [W:] Humic and fulvic acids and the organic colloidal materials in the environment, ACS Symposium Series 651. Red. J. S. Gaffney, N. A. Marley, S. B. Clark. American Chemical Society, Washington DC, 2-16.
- Gaj R.** 2013. Efektywne wykorzystanie składników mineralnych z nawozów we współczesnym rolnictwie. Centrum Doradztwa Rolniczego w Brwinowie, Poznań, ss. 42.
- Gajda A. M., Przewłoka B., Gawryjolek K.** 2010. Ocena oddziaływania systemu uprawy roli na środowisko glebowe na podstawie zmian parametrów mikrobiologicznej aktywności gleby. *Nauka Przyr. Technol.*, 4, 6, #76.
- Gałązka A., Łyszcz M., Abramczyk B., Furtak K., Grządziel J., Czaban J., Pikulicka A.** 2016. Bioróżnorodność środowiska glebowego przegląd parametrów i metod w analizach różnorodności biologicznej gleby. *Monografie i Rozprawy Naukowe. IUNG-PIB, Puławy*, 49, ss. 105.
- Garcia-Gil J. C., Plaza C., Soler-Rovira A., Polo A.** 2000. Long-term effects of municipal solid waste compost application on soil enzyme activities and microbial biomass. *Soil Biol. Biochem.*, 32(13), 1907-1913.
- Germida J. J., Janzen H. H.** 1993. Factors affecting the oxidation of elemental sulfur in soils. *Fertilizer Res.*, 35, 101-114.
- Ghimire R., Machado S., Bista P.** 2017. Soil pH, soil organic matter, and crop yields in winter wheat–summer fallow systems. *Agron. J.*, 109, 706-717.
- Gilvari H., de Jong W., Schott D. L.** 2019. Quality parameters relevant for densification of bio-materials: Measuring methods and affecting factors - A review. *Biomass Bioenerg.*, 120, 117-134.
- Giordano M., Norici A., Hell R.** 2005. Sulfur and phytoplankton: acquisition, metabolism and impact on the environment. *New Phytol.*, 166(2), 371-382.

- Giovanelli J., Mudd S. H., Datko A. H.** 1980. Sulphur amino acids in plants. [W:] The biochemistry of plants. Red. B. J. Mifflin, P. J. Lea. Academic Press, New York, 5, 453-506.
- Gołębiewska M., Wróbel E.** 2009. Wpływ nawożenia azotem na plonowanie kukurydzy. Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin, 251, 121-136.
- Goos R. J., Johnson B. E.** 2001. Thiosulfate oxidation by three soils as influenced by temperature. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 32(17-18), 2841-2849.
- Gondek K.** 2010. Assessment of the influence of sewage sludge fertilization on yield and content of nitrogen and sulphur in maize (*Zea Mays L.*). J. Elementol., 15(1), 65-79.
- Gonet S. S.** 2007. Materia organiczna w tematycznej strategii ochrony gleb w Unii Europejskiej. Soil Sci. Annu., 58(3/4), 15-26.
- Gościński J.** 2007. Czym jest kompost? Przegląd Komunalny, 6, 36-38.
- Grayston S. J., Germida J. J.** 1990. Influence of crop rhizospheres on populations and activity of heterotrophic sulfur-oxidizing microorganisms. Soil Biol. Biochem., 22, 457-463.
- Grzebisz W.** 2008. Nawożenie roślin uprawnych. Cz. 1. Podstawy nawożenia. PWRiL, Poznań, ss. 428.
- Grzebisz W.** 2012. Technologie nawożenia roślin uprawnych – fizjologia plonowania. Cz. 2. Zboża i kukurydza. PWRiL, Poznań, ss. 280.
- Grzebisz W.** 2015. Nawożenie roślin uprawnych. Cz. 2. Nawozy i systemy nawożenia. PWRiL, Poznań, ss. 376.
- Grzebisz W., Szczepaniak W., Diatta J. B.** 2013. Środowiskowe skutki zakwaszenia gleb uprawnych. Studia i Raporty IUNG-PIB, 34(8), 19-26.
- Grześkowiak A.** 2016. Vademecum nawożenia, czyli podstawowe i praktyczne informacje o zrównoważonym nawożeniu. Grupa Azoty Zakłady Chemiczne Police, Police, 2, ss. 112.
- Guo J. H., Liu X. J., Zhang Y., Shen J. L., Han W. X., Zhang W. F., Christie P., Goulding K. W. T., Vitousek P. M., Zhang F. S.** 2010. Significant acidification in major chinese croplands. Science, 327(5968), 1008-1010.
- Gupta V. V. S. R., Lawrence J. R., Germida J. J.** 1988. Impact of elemental sulfur fertilization on agricultural soils. I. Effects on microbial biomass and enzyme activities. Can. J. Soil Sci., 68(3), 463-473.
- Gurmessa B.** 2021. Soil acidity challenges and the significance of liming and organic amendments in tropical agricultural lands with reference to Ethiopia. Environ. Dev. Sustain., 23, 77-99.

- Hailegnaw N. S., Mercl F., Pračke K., Száková J., Tlustoš P.** 2019. Mutual relationships of biochar and soil pH, CEC, and exchangeable base cations in a model laboratory experiment. *J. Soil Sediment.*, 19, 2405-2416.
- Han S. H., An J. Y., Hwang J., Kim S. B., Park B. B.** 2016. The effects of organic manure and chemical fertilizer on the growth and nutrient concentrations of yellow poplar (*Liriodendron tulipifera* Lin.) in a nursery system. *Forest Sci. Technol.*, 12(3), 137-143.
- Haneklaus S., Bloem E., Schnug E.** 2000. Sulphur in agroecosystems. *Fol. Univ. Agric. Stetin., Agricultura*, 204(81), 17-32.
- Hanif M. A., Ibrahim N., Abdul Jalil A.** 2020. Sulfur dioxide removal: an overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27, 27515-27540.
- Haq K., Ali M.** 2003. Biologically active sulphur compounds of plant origin. [W:] Sulphur in plants. Red. Y. P. Abrol, A. Ahmad. Springer, Dordrecht, 375-386.
- Harahuc L., Lizama H. M., Suzuki I.** 2000. Selective inhibition of the oxidation of ferrous iron or sulfur in *Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66, 1031-1037.
- Heal O., Anderson J., Swift M.** 1997. Plant litter quality and decomposition: an historical overview. [W:] Driven by nature: plant litter quality and decomposition. Red. G. Cadisch, K. E. Giller. CAB International, Wallingford, ss. 409.
- Hell R., Khan M. S., Wirtz M.** 2010. Cellular biology of sulfur and its functions in plants. [W:] Cell biology of metals and nutrients. Red. R. Hell, R. R. Mendel. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 243-279.
- Holík L., Hlisnikovský L., Honzík R., Trögl J., Burdová H., Popelka J.** 2019. Soil microbial communities and enzyme activities after long-term application of inorganic and organic fertilizers at different depths of the soil profile. *Sustainability*, 11, 3251.
- Hołubowicz-Kliza G.** 2006. Wapnowanie gleb w Polsce. IUNG-PIB, Puławy, ss. 61.
- Hong S., Piao S., Chen A., Liu Y., Liu L., Peng S., Sardans J., Sun Y., Peñuelas J., Zeng H.** 2018. Afforestation neutralizes soil pH. *Nat. Commun.*, 9, 520.
- Hua W., Luo P., An N., Cai F., Zhang S., Chen K., Yang J., Han X.** 2020. Manure application increased crop yields by promoting nitrogen use efficiency in the soils of 40-year soybean-maize rotation. *Sci. Rep.*, 10, 14882.
- ISO 3944:1992. Fertilizers - Determination of bulk density (loose).

- Jadczyzyn T., Kowalczyk J., Lipiński W.** 2010. Zalecenia nawozowe dla roślin uprawy polowej i trwałych użytków zielonych. Materiały szkoleniowe, nr 95. IUNG-PIB, Puławy, ss. 24.
- Jaggi A. C., Aulakh M. S., Sharma R.** 1999. Temperature effects on soil organic sulphur mineralization and elemental sulphur oxidation in subtropical soils of varying pH. *Nutr. Cycling Agroecosyst.*, 54(2), 175-182.
- Jaggi R. C., Aulakh M. S., Sharma R.** 2005. Impacts of elemental S applied under various temperature and moisture regions on pH and available P in acidic, neutral and alkaline soils. *Biol. Fert. Soils*, 41, 52-58.
- Jakubus M.** 2006. Ocena przydatności osadów ściekowych w nawożeniu roślin. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*, 6(2), 87-97.
- Janzen H. H., Bettany J. R.** 1986. Release of available sulfur from fertilizers. *Can. J. Soil Sci.*, 66, 91-103.
- Janzen H. H., Bettany J. R.** 1987. Oxidation of elemental sulfur under field conditions in central Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.*, 67, 609-618.
- Jia Y., Du D., Zhang X., Ding X., Zhong O.** 2013. Simultaneous removal of SO₂ and NO_x with ammonia absorbent in a packed column. *Korean J. Chem. Eng.*, 30(9), 1735-1740.
- Johnson D. W.** 1984. Sulfur cycling in forest. *Biogeochemistry*, 1, 29-43.
- Johnston F., McAmish L.** 1973. A study of the rates of sulfur production in acid thiosulfate solutions using S-35. *J. Colloid Interface Sci.*, 42(1), 112-119.
- Jones A., Panagos P., Barcelo S., Bouraoui F., Bosco C., Dewitte O., Gardi C., Erhard M., Hervas D. F., Hiederer R., Jeffery S., Lükewille A., Marmo L., Montanarella L., Olazabal C., Petersen J. E., Penizek V., Strassburger T., Toth G., Eeckhaut M., Liedekerke M., Verheijen F., Viestova E., Yigini Y.** 2012. The state of soil in Europe: a contribution of the JRC to the European Environment Agency's environment state and outlook report - SOER 2010. Publications Office of the European Union, Luxembourg, ss. 78.
- Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Motowicka-Terelak T., Maliszewska-Kordybach B., Filipiak K., Krakowiak A., Pietruch Cz.** 1995. Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA. Biblioteka Monitoringu Środowiska. PIOŚ, IUNG, Warszawa, ss. 41.

- Kaczor A., Zuzńska J.** 2009. Znaczenie siarki w rolnictwie., *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia*, 14(1-2), 69-77.
- Kalisz B., Lachacz A., Glazewski R.** 2010. Transformation of some organic matter components in organic soils exposed to drainage. *Turk. J. Agric. For.*, 34, 245-256.
- Kamprath E. J., Nelson W. L., Fitts J. W.** 1956. The effect of pH, sulfate and phosphate concentrations on the adsorption of sulfate by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 20(4), 463-466.
- Kandil A. H. T., Cheira M. F., Gado H. S., Soliman M. H., Akl H. M.** 2017. Ammonium sulfate preparation from phosphogypsum waste. *J. Radiat. Res. Appl. Sc.*, 10, 24-33.
- Karčauskienė D., Repšienė R., Ambrazaitienė D., Mockevičienė I., Skuodienė R., Šiaudinis G.** 2019. A complex assessment of mineral fertilizers with humic substances in an agroecosystem of acid soil. *Zemdirbyste*, 106(4), 307-314.
- Karimizarchi M., Aminuddin H., Khanif M.Y., Radziah O.** 2014. Elemental sulphur application effects on nutrient availability and sweet maize (*Zea mays L.*) response in a high pH soil of Malaysia. *Malaysian Journal of Soil Science*, 18, 75-86.
- Katerova Z., Miteva L. P. E.** 2010. Glutathione and herbicide resistance in plants. [W:] *Ascorbate-glutathione pathway and stress tolerance in plants*. Red. N. A. Anjum, M. T. Chan, S. Umar. Springer, Dordrecht, 191-207.
- Kaur J., Cihacek L. J., Chatterjee A.** 2018. Estimation of nitrogen and sulfur mineralization in soils amended with crop residues contributing to nitrogen and sulfur nutrition of crops in the North Central U.S. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 49(18), 2256-2266.
- Kätterer K., Roobroeck D., Andrén O., Kimutai G., Karlton E., Kirchmann H., Nyberg G., Vanlauwe B., Röing de Nowina K.** 2019. Biochar addition persistently increased soil fertility and yields in maize-soybean rotations over 10 years in sub-humid regions of Kenya. *Field Crops Res.*, 235, 18-26.
- Keller P.** 1969. The effect of sodium chloride and sulphate on sulphur oxidation in soil. *Plant Soil*, 30, 15-22.
- Kenny G. J., Harrison P. A.** 1992. Thermal and moisture limits of grain maize in Europe: model testing and sensitivity to climate change. *Clim. Res.*, 2, 113-129.
- Kertesz M. A., Fellows E., Schmalenberger A.** 2007. Rhizobacteria and plant sulfur supply. *Adv. Appl. Microbiol.*, 62, 235-268.

- Kertesz M. A., Mirleau P.** 2004. The role of soil microbes in plant sulphur nutrition. *J. Exper. Bot.*, 55, 1939-1945.
- Khan M. J., Khan M. H., Khattak R. A., Jan M. T.** 2006. Response of maize to different levels of sulfur. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 7 (1-2), 41-51.
- Kiemiec G., Jackson T. L., Mosher W.** 1981. Fertilizing subclover with elemental sulfur. *Sulfur Agr.*, 5, 12-16.
- Kiiski H., Dittmar H.** 2016. Fertilizers, 4. Granulation. [W:] *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Red. Wiley-VCH. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1-32.
- Kizito S., Luo H., Lu J., Bah H., Dong R., Wu S.** 2019. Role of nutrient-enriched biochar as a soil amendment during maize growth: exploring practical alternatives to recycle agricultural residuals and to reduce chemical fertilizer demand. *Sustainability*, 11, 3211.
- Klikocka H.** 2011. Zasoby siarki w Polsce oraz jej znaczenie w przemyśle i rolnictwie. *Przem. Chem.*, 90(9), 1728-1737.
- Klikocka H., Szostak B., Gaj R., Głowacka A., Narolski B.** 2015. Pobranie fosforu z ziarnem pszenżyta jarego na tle uprawy roli i nawożenia mineralnego oraz właściwości chemicznych gleby. *Polish J. Agron.*, 21, 3-10.
- Kociolek-Balawejder E., Wilk Ł.** 2011. Przegląd metod usuwania siarkowodoru z biogazu. *Przemysł Chemiczny*, 90(3), 389-397.
- Kononowa M.** 1968. Substancje organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań. PWRiL, Warszawa, ss. 390.
- Kopáček J., Hejzlar J., Porcal P., Posch M.** 2014. Sulphate leaching from diffuse agricultural and forest sources in a large central European catchment during 1900-2010. *Sci. Total Environ.*, 470-471, 543-550.
- Kopcewicz J., Lewak S.** 2005. *Fizjologia roślin*. PWN, Warszawa, ss. 812.
- Kowalska B.** 2019. Rola mikroorganizmów w kształtowaniu żyzności i zdrowotności gleby. [W:] *Ochrona bioróżnorodności gleby warunkiem zdrowia obecnych i przyszłych pokoleń*. Red. J. Podleśny, B. Kowalska. IUNG-PIB, Puławy, 33-49.
- Krasowicz S., Oleszek W., Horabik J., Dębicki R., Jankowiak J., Stuczyński T., Jadczyzyn J.** 2011. Racjonalne gospodarowanie środowiskiem glebowym Polski. *Polish Journal of Agronomy*, 7, 43-58.

- Kumar V., Chopra A. K.** 2016. Agronomical performance of high yielding cultivar of eggplant (*Solanum melongena L.*) grown in sewage sludge amended soil. *Research in Agriculture*, 1(1), 1-24.
- Kumar V., Chopra A. K., Kumar A.** 2017. A review on sewage sludge (Biosolids) a resource for sustainable agriculture. *Archives of Agriculture and Environmental Science*, 2(4), 340-347.
- Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Bolan N.S., Xu Y., Mandal S., Gleeson D. B., Seshadri B., Zaman M., Barton L., Tang C., Luo J., Dalal R., Ding W., Kirkham M. B., Naidu R.** 2016. Functional relationships of soil acidification, liming, and greenhouse gas flux. *Adv. Agron.*, 139, 1-71.
- Kunlanit B., Butnan S., Vityakon P.** 2019. Land–use changes influencing C sequestration and quality in topsoil and subsoil. *Agronomy*, 9(9), 520.
- Kurczyk Z.** 2007. Stres suszy. *Kukurydza*, 1(30), 19-21.
- Kuś J.** 2015. Glebowa materia organiczna – znaczenie, zawartość i bilasowanie. *Studia i Raporty IUNG-PIB*, 45(19), 27-53.
- Kwaśny J., Balcerzak W.** 2016. Sorbents used for biogas desulfurization in the adsorption process. *Pol. J. Environ. Stud.*, 25(1), 37-43.
- Kwaśny J., Balcerzak W., Rezka P.** 2016. Biogaz i charakterystyka wybranych metod jego odsiarczania. *Czas. Inż. Łąd. Śr. Archit.*, 63(2/I), 129-141.
- Kwiatkowski C. A., Harasim E., Feledyn-Szewczyk B., Antonkiewicz J.** 2020. Enzymatic activity of loess soil in organic and conventional farming systems. *Agriculture*, 10, 135.
- Ladányi K., Szűcs I.** 2017. Economic analysis of organic manure application in Hungary. *Roczniki Naukowe Stowarzyszenia Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu*, 18(4), 157-162.
- Lal R.** 2015. Restoring soil quality to mitigate soil degradation. *Sustainability*, 7, 5875-5895.
- Lamastra L., Suciú N. A., Trevisan M.** 2018. Sewage sludge for sustainable agriculture: contaminants' contents and potential use as fertilizer. *Chem. Biol. Technol. Ag.*, 5, 10.
- Lawrence J. R., Germida J. J.** 1988. Relationship between microbial biomass and elemental sulfur oxidation in agricultural soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 52, 672-677.
- Lemaire G., Sinclair T., Sadras V., Bélanger G.** 2019. Allometric approach to crop nutrition and implications for crop diagnosis and phenotyping. A review. *Agron. Sustain. Dev.*, 39, 27.

- Lepiarczyk A., Filipek-Mazur B., Tabak M., Joniec A.** 2013. Wpływ nawożenia azotem i siarką na plonowanie i skład chemiczny ziarna kukurydzy. Część I. Wielkość i komponenty plonu ziarna kukurydzy. *Fragm. Agron.* 30(3), 115-122.
- Lettl A., Langkramer O., Lochman V.** 1981. Some factors influencing production of sulphate by oxidation of elemental sulphur and thiosulphate in upper horizons of spruce forest soils. *Folia Microbiol.*, 26(2), 158-163.
- Leustek T., Martin M. N., Bick J. A. Davies J. P.** 2000. Pathways and regulation of sulfur metabolism revealed through molecular and genetic studies. *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 51, 141-165.
- L'Herroux L., Le Roux S., Appriou P., Martinez J.** 1997. Behaviour of metals following intensive pig slurry application to a natural field treatment process in Brittany (France). *Environ. Pollut.*, 97, 119-130.
- Limoli A., Langone M., Andreottola G.** 2016. Ammonia removal from Raw manure digestate by means of a turbulent mixing stripping process. *J. Environ. Manag.*, 176, 1-10.
- Lipiec J., Kuś J., Słowińska-Jurkiewicz A., Nosalewicz A.** 2006. Soil porosity and water infiltration as influenced by tillage methods. *Soil Tillage Res.*, 89(2), 210-220.
- Lityński T., Jurkowska H., Gorlach E.** 1976. Analiza chemiczno-rolnicza. Przewodnik metodyczny do analizy gleby i nawozów. PWN, Warszawa, ss. 330.
- Li S., Lin B., Zhou W.** 2005. Effects of previous elemental sulfur applications on oxidation of additional applied elemental sulfur in soils. *Biol. Fertil. Soils*, 42(2), 146-152.
- Li Y., Cui S., Chang S. X., Zhang Q.** 2019. Liming effects on soil pH and crop yield depend on lime material type, application method and rate, and crop species: a global meta-analysis. *J. Soil Sediment.*, 19, 1393-1406.
- Long X., Li W., Xiao W., Yuan W.** 2006. Novel homogeneous catalyst system for the oxidation of concentrated ammonium sulfite. *J. Hazard. Mater.*, 129(1-3), 260-265.
- Lucheta A. R., Lambais M. R.** 2012. Sulfur in agriculture. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 36(5), 1369-1379.
- Łuczowska D., Cichy B., Nowak M., Paszek A.** 2015. Liquid nitrogen-sulphur fertilizers – answer on sulphur deficiency in soil. *Chemik*, 69(9), 557-563.
- Mackay A. D., Barber S. A.** 1985. Effect of soil moisture and phosphate level on root hair growth of corn roots. *Plant Soil*, 86, 321-331.

- Majewski A.** 2007. Rozwój kukurydzy w warunkach suszy. *Kukurydza*, 1(30), 22-26.
- Majewski A.** 2016. Reakcja kukurydzy na stres suszy i upały. *Kukurydza*, 1(48), 40-46.
- Malinowski P., Kołosowski M., Biskupski A.** 2015. Zapewnienie jakości produkcji granulowanych nawozów mineralnych. [W:] *Innowacje w zarządzaniu i inżynierii produkcji*. Tom II. Red. R. Knosala. Oficyna Wydawnicza PTZP, Opole, 308-319.
- Markiewicz M., Świtoniak M., Bednarek R., Gonet S.** 2014. Zasoby materii organicznej. [W:] *Antropogeniczne przekształcenia pokrywy glebowej Brodnickiego Parku Krajobrazowego*. Red. M. Świtoniak, M. Jankowski, R. Bednarek. Wydawnictwo Naukowe UMK, Toruń, 129-140.
- Marschner H.** 1995. Mineral nutrition of higher plants. Academic Press, London, ss. 889.
- Marszałek M., Kowalski Z., Makara A.** 2014. Physicochemical and microbiological characteristics of pig slurry. *Czasopismo Techniczne. Chemia*, 111(1-Ch), 81-91.
- Martins A. P., de Andrade Costa S. E. V. G., Anghinoni I., Kunrath T. R., Balerini F., Cecagno D., de Carvalho P. C.** 2014. Soil acidification and basic cation use efficiency in an integrated no-till crop-livestock system under different grazing intensities. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 195, 18-28.
- Master Plan dla wdrożenia dyrektywy Rady 91/271/EWG opracowany na podstawie AKPOŚK 2017. 2017. Państwowe Gospodarstwo Wodne Wody Polskie, <https://kzgw.gov.pl/index.php/pl/materialy-informacyjne/programy/krajowy-program-oczyszczania-sciekow-komunalnych> [dostęp online 01.08.2018 r.].
- Mattiello E. M., da Silva R. C., Degryse F., Baird R., Gupta V. V. S. R., McLaughlin M. J.** 2017. Sulfur and zinc availability from co-granulated Zn-enriched elemental sulfur fertilizers. *J. Agric. Food Chem.*, 65, 1108-1115.
- Mazur Z., Mazur T.** 2015. Organic carbon content and its fractions in soils of multi-year fertilization experiments. *Pol. J. Environ. Stud.*, 24(4), 1697-1703.
- McNeill A. M., Eriksen J., Bergström L., Smith K. A., Marstorp H., Kirchmann H., Nilsson I.** 2005. Nitrogen and sulphur management: challenges for organic sources in temperate agricultural systems. *Soil Use Manage.*, 21, 82-93.
- Meller E., Niedźwiecki E., Rogalska P., Jarnuszewski G., Wilczyński D.** 2015. Fertiliser value and trace element content of composts produced from different wastes. *J. Ecol. Eng.*, 16(4), 154-160.

- Mestall Polska Agro Nasiona Sp. z o.o., <https://mestall.pl/produkty/sadownictwo/mestall-extra-azot-organiczno-mineralny-833-1mg-granulat/> [dostęp online 03.06.2021 r.].
- Meyer B.** 1976. The structures of elemental sulfur. [W:] Advances in inorganic chemistry and radiochemistry. Red. H. J. Emeléus, A. G. Sharpe. Elsevier, Amsterdam, 18, 287-317.
- Meyer A. J., Hell R.** 2005. Glutathione homeostasis and redox-regulation by sulfhydryl groups. Photosynth. Res., 86, 435-457.
- Michalski T., Sulewska H., Waligóra H., Dubas A.** 1995. Reakcja odmian kukurydzy uprawianej na ziarno na zmienne warunki pogodowe. Roczn. Nauk Roln. Seria A, 112(1-2), 101-110.
- Michalski T.** 2019. Kukurydza a susza. Kukurydza, 1(54), 40-43.
- Mielażys R., Jotautien E., Jasinskas A.** 2019. The opportunities of sustainable biomass ashes and poultry manure recycling for granulated fertilizers. Sustainability, 11, 4466.
- Mierzwa-Hersztek M., Wolny-Koładka K., Gondek K., Gałazka A., Gawryjolek K.** 2020. Effect of coapplication of biochar and nutrients on microbiocenotic composition, dehydrogenase activity index and chemical properties of sandy soil. Waste Biomass Valor., 11, 3911-3923.
- Mikkelsen R., Norton R.** 2013. Soil and fertilizer sulfur. Better Crop., 97, 7-9.
- Miller F. P., Wali M. K.** 1995. Soils, land use and sustainable agriculture: a review. Can. J. Soil Sci., 75, 413-422.
- Montanari D., Agostini A., Bonini M., Corti G., Del Ventisette C.** 2017. The use of empirical methods for testing granular materials in analogue modelling. Materials, 10(6), 635.
- Moses J. I., Nash D. B.** 1991. Phase transformations and the spectral reflectance of solid sulfur: Can metastable sulfur allotropes exist on Io? Icarus, 89(2), 277-304.
- Mój Eko-Ogród, <https://ekologiawogrodzie.pl/nawozy/kompost-granulowany-eko/> [dostęp online 03.06.2021 r.].
- Mukweho E., Ferreira Z., Ayeleso A.** 2014. Potential role of sulfur-containing antioxidant systems in highly oxidative environments. Molecules, 19, 19376-19389.
- Myśków W., Stachyra A., Zięba S., Masiak D.** 1996. Aktywność biologiczna gleby jako wskaźniki jej żyzności i urodzajności. Roczn. Glebozn., 47(1/2), 89-99.
- Natywa M., Sawicka A., Wolna-Maruwka A.** 2010. Aktywność mikrobiologiczna i enzymatyczna gleby pod uprawą kukurydzy w zależności od zróżnicowanego nawożenia azotem. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, 10(2), 111-120.

- Neina D.** 2019. The role of soil pH in plant nutrition and soil remediation. *Appl. Environ. Soil Sci.*, 5794869.
- Niewiadomska A., Sulewska H., Wolna-Maruwka A., Ratajczak K., Waraczewska Z., Budka A.** 2020. The influence of bio-stimulants and foliar fertilizers on yield, plant features, and the level of soil biochemical activity in white lupine (*Lupinus albus* L.) cultivation. *Agronomy*, 10(1), 150.
- Niknahad-Gharmakher H., Piutti S., Machet J. M., Benizri E., Recous S.** 2012. Mineralization-immobilization of sulphur in a soil during decomposition of plant residues of varied chemical composition and S content. *Plant Soil*, 360, 391-404.
- Nziguheba G., Tossah B. K., Diels J., Franke A. C., Aihou K., Iwuafor E. N. O., Nwoke C., Merckx R.** 2009. Assessment of nutrient deficiencies in maize in nutrient omission trials and long-term field experiments in the West African Savanna. *Plant Soil*, 314(1), 143-157.
- Obwieszczenie. 2017. Obwieszczenie Ministra Środowiska z dnia 11 grudnia 2017 r. w sprawie ogłoszenia aktualizacji krajowego programu oczyszczania ścieków komunalnych. M.P. 2017., poz. 1183.
- Obwieszczenie. 2020. Obwieszczenie Ministra Klimatu z dnia 9 września 2020 r. w sprawie wysokości stawek opłat za korzystanie ze środowiska na rok 2021. M.P. 2020., poz. 961.
- Ochal P., Jadczyzyn T., Jurga B., Kopiński J., Matyka M., Madej A., Rutkowska A., Smreczak B., Łysiak M.** 2017. Środowiskowe aspekty zakwaszenia gleb w Polsce. IUNG-PIB, Puławy, ss. 43.
- Odsiarczalnia biogazu. Sulfax. SiGa-Tech Sp. z o.o. Sp. K. ss. 1, <http://www.sigatech.pl/dokumentacja/KCH%20-%20ODSIARCZALNIE%20Sulfax%20pol.pdf> [dostęp online 26.05.2021 r.]
- Odsiarczanie. Biogaz, powietrze, gaz ziemny, ropa naftowa. Zespół Innowacyjny PROMIS Sp. z o.o. ss. 23, <https://ptt.arp.pl/sites/default/files/zalaczniki/2.%20Za%C5%82%C4%85cznik.pdf> [dostęp online 07.03.2021 r.]
- Olowoboko T. B., Azeez J. O., Olujimi O. O., Babalola O. A.** 2018. Availability and dynamics of organic carbon and nitrogen indices in some soils amended with animal manures and ashes. *Int. J. Recycl. Org. Waste Agric.*, 7, 287-304.

- Operating instructions vario MAX cube analyzer. 2013. Elementar Analysensysteme GmbH. Version 12.11.2013.
- Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z.** 1991. Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Katalog. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, ss. 333.
- Padma P. V., Vidyasagar G. E. CH., Suresh P., Harish Kumar Sharma S.** 2018. Effect of different sources and levels of sulphur on growth and yield of maize (*Zea mays L.*). Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci., 7(8), 1548-1559.
- Pandey R. K., Maranville J. W., Admou A.** 2000. Deficit irrigation and nitrogen effects on maize in a Sahelian environment. Agric. Water Manag., 46(1), 1-13.
- Parcell S.** 2002. Sulfur in human nutrition and applications in medicine. Altern. Med. Rev., 7(1), 22-44.
- Paulsen H. S.** 2005. Sulfur in organic farming. Landbauforsch. Volk., 283, 105-110.
- Pawar R. M.** 2015. The effect of soil pH on bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS). J. Bioremediat. Biodegrad., 6(3), 291.
- Pedersen C. A., Knudsen L., Schnug E.** 1998. Sulphur fertilization. [W:] Sulphur in agroecosystems. Red. E. Schnug, S. Haneklaus. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 115-133.
- Pérez-Esteban J., Escolástico C., Sanchis I., Masaguer A., Moliner A.** 2019. Effects of pH conditions and application rates of commercial humic substances on Cu and Zn mobility in anthropogenic mine soils. Sustainability, 11(18), 4844.
- Pietri J. C. A., Brookes P. C.** 2008a. Nitrogen mineralisation along a pH gradient of a silty loam UK soil. Soil Biol. Biochem., 40(3), 797-802.
- Pietri J. C. A., Brookes P. C.** 2008b. Relationships between soil pH and microbial properties in a UK arable soil. Soil Biol. Biochem., 40(7), 1856-1861.
- Pikuła D.** 2014. Nawożenie kukurydzy uprawianej na ziarno. Studia i Raporty IUNG-PIB. 37(11), 99-109.
- Pikuła D.** 2019. Praktyki zapobiegające stratom węgla organicznego z gleby. Studia i Raporty IUNG-PIB, 59(13), 77-91.
- Piskowska-Wasiak J.** 2013. Uzdatnianie gazów pochodzenia biologicznego w celu wytwarzania biopaliw i biokomponentów. Nafta-Gaz, 69(3), 241-255.

- Piskowska-Wasiak J.** 2014. Uzdatnianie biogazu do parametrów gazu wysokometanowego. *Nafta-Gaz*, 70(2), 94-105.
- Piwowar A.** 2013. Zarys problematyki nawożenia w zrównoważonym rozwoju rolnictwa w Polsce. *Ekonomia i Środowisko*, 1(44), 143-155.
- PN-EN 1235:1999. Solid fertilizers - Test sieving (ISO 8397:1988 modified).
- PN-EN 16964:2018-03. Nawozy - Ekstrakcja całkowitej zawartości mikroskładników pokarmowych w nawozach wodą królewską.
- Podleśna A.** 2005. Nawożenie siarką jako czynnik kształtujący metabolizm roślin uprawnych i jakość płodów rolnych. *Pam. Puł.*, 139, 161-174.
- Podleśna A.** 2009. Wpływ doglebowego i dolistnego stosowania siarki na plon i skład mineralny roślin rzepaku ozimego. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska. Sectio E. Agricultura. LXIV (1)*, 68-75.
- Podleśna A.** 2016. Czynniki kształtujące wymywanie jonów siarczanowych z gleb uprawnych. *Studia i Raporty IUNG-PIB*, 48(2), 155-170.
- Gospodarowanie odpadami z komunalnej oczyszczalni ścieków Pomorzany i z komunalnej oczyszczalni ścieków Zdroje oraz z usuwania awarii wodociągowo-kanalizacyjnych w Szczecinie, w podziale na pakiety i z komunalnej oczyszczalni ścieków Zdroje oraz z usuwania awarii wodociągowo-kanalizacyjnych w Szczecinie, w podziale na pakiety. 2020. Zakład Wodociągów i Kanalizacji sp. z o. o. w Szczecinie, <http://bip.zwik.szczecin.pl/zamowienia/pokaz/2418> [dostęp online 11.03.2021 r.].
- Prasad R.** 2014. Major sulphur compounds in plants and their role in human nutrition and health – an overview. *Proc. Indian Natn. Sci. Acad.*, 80(5), 1045-1054.
- Qi L., Wang S., Zhuang Q., Yang Z., Bai S., Jin X., Lei G.** 2019. Spatial-temporal changes in soil organic carbon and pH in the Liaoning Province of China: a modeling analysis based on observational data. *Sustainability*, 11, 3569.
- Quynh H. T., Kazuto S.** 2018. Evaluation of composted municipal solid waste for agricultural use in Vietnam. *J. Adv. Agric. Technol.*, 5(1), 14-18.
- Rahmanian N., Naderi S., Supuk E., Abbas R., Hassanpour A.** 2015. Urea finishing process: prilling versus granulation. *Procedia Eng.*, 102, 174-181.

- Reddy S. K., Singh M., Swarup A., Subba Rao A., Singh K. N.** 2002. Sulfur mineralization in two soils amended with organic manures, crop residues, and green manures. *J. Plant Nutr. Soil Sc.*, 165(2), 167-171.
- Ros M., Hernandez M. T., Garcia C.** 2003. Soil microbial activity after restoration of a semiarid soil by organic amendments. *Soil Biol. Biochem.*, 35(3), 463-469.
- Roth J. A., Ciampitti I. A., Vyn T. J.** 2013. Physiological evaluations of recent drought-tolerant maize hybrids at varying stress levels. *Agron. J.*, 105(4), 1129-1141.
- Rozporządzenie. 2008. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu. *Dz.U.* 2008 nr 119 poz. 765.
- Rozporządzenie. 2015a. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 stycznia 2015 r. w sprawie procesu odzysku R10. *Dz.U.* 2015 poz. 132.
- Rozporządzenie. 2015b. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. *Dz. U.* 2015., poz. 257.
- Rozporządzenie. 2017. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 22 grudnia 2017 r. w sprawie jednostkowych stawek opłat za korzystanie ze środowiska. *Dz.U.* 2017 poz. 2490.
- Rozporządzenie. 2020. Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 3 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów. *Dz.U.* 2020 poz. 10.
- Russel S.** 2005. Znaczenie badań enzymów w środowisku glebowym. *Acta Agrophysica, Rozprawy i Monografie*, 2005(3), 5-9.
- Rutkowska B.** 2004. Materia organiczna w glebach. [W:] *Chemia rolna. Podstawy teoretyczne i praktyczne*. Red. S. Mercik. Wydawnictwo SGGW, Warszawa, 155-166.
- Rutkowska B., Szulc W., Stępień W.** 2009. Znaczenie obornika jako źródła S i Mg we współczesnych systemach nawożenia. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 538, 201-206.
- Rutkowska B., Szulc W., Twardowska A.** 2010. Wpływ niezrównoważonego nawożenia na zmiany odczynu oraz zawartości glinu wymiennego w glebie lekkiej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 556, 923-928.
- Scherer H. W.** 2009. Sulfur in soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 172, 326-335.
- Scherer H. W., Metker D. J., Welp G.** 2011. Effect of long-term organic amendments on chemical and microbial properties of a luvisol. *Plant Soil Environ.*, 57(11), 513-518.

- Schnitzer M., Gupta U. C.** 1964. Some chemical characteristics of the organic matter extracted from the O and 82 horizons of a gray wooded soil. *Soil Sci. Am. Proc.*, 28, 374-377.
- Schnitzer M.** 1999. A lifetime perspective on the chemistry of soil organic matter. *Adv. Agron.*, 68, 1-58.
- Schoonen M. A.** 2016. Sulfur cycle. [W:] *Encyclopedia of geochemistry*. Red. W. M. White. Springer, Switzerland, 1-4.
- Seel F.** 1984. Sulfur in history: the role of sulfur in "black powder". [W:] *Sulfur - its significance for chemistry, for the geo-, bio- and cosmosphere and technology*. Red. A. Müller, B. Krebs. Elsevier, Amsterdam, 5, 55-66.
- Shah T. N., Khan S. I., Shah Z.** 2017. Soil respiration, pH and EC as influenced by biochar. *Soil Environ.*, 36(1), 77-83.
- Shaw R. H.** 1988. Climate requirement. [W:] *Corn and corn improvement*. Red. G. F. Sprague, J. W. Dudley. ASA, CSSA, SSSA, Madison, 609-638.
- Siczek A., Frąc M., Gryta A., Kalembasa S., Kalembasa D.** 2020. Variation in soil microbial population and enzyme activities under faba bean as affected by pentachlorophenol. *Appl. Soil Ecol.*, 150, 103466.
- Siebielec G., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., Kowalik M., Kaczyński R., Koza P., Ukalska-Jaruga A., Łysiak M., Wójtowicz U., Poręba L., Chabros E.** 2017. Monitoring chemizmu gleb ornyc w Polsce w latach 2015-2017. IUNG-PIB, Puławy, ss. 190.
- Sievert S., Kiene R. P., Schulz-Vogt H. N.** 2007. The sulfur cycle. *Oceanography*, 20(2), 117-123.
- Silva J. R., Silva D. J., Gava C. A. T., Oliveira T. C., Freitas M. S.C.** 2016. Carbon in humic fractions of organic matter in soil treated with organic composts under mango cultivation. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, v40, e0150095.
- Singh S., Sarkar D., Mehjabeen, Bhudevi M., Rakesh S., Singh R. K., Kar S., Rakshit A.** 2018. Advanced forms of sulphur formulations for improving use efficiency in crop species. *Annu. Res. Rev. Biol.*, 27(1), 1-14.
- Siuta J., Rejman-Czajkowska M.** 1980. Siarka w biosferze. PWRiL, Warszawa, ss. 381.
- Siwik-Ziomek A., Lemanowicz J., Koper J.** 2013. Arylsulphatase activity and the content of total sulphur and its forms under the influence of fertilisation with nitrogen and other macroelements. *J. Elem.*, 18(3), 437-447.

- Siwik-Ziomek A., Szczepanek M.** 2019. Soil extracellular enzyme activities and uptake of N by oilseed rape depending on fertilization and seaweed biostimulant application. *Agronomy*, 9(9), 480.
- Skwierawska M., Zawartka L., Zawadzki B.** 2008. The effect of different rates and forms of sulphur applied on changes of soil agrochemical properties. *Plant Soil Environ.*, 54(4), 171-177.
- Slinksiene R., Sviklas A. M.** 2003. Sulphurization of dolomite, production and properties. *Nawozy i Nawożenie – Fertilizers and Fertilization*, 4(17), 44-48.
- Soares M. A. R., Quina M. J., Quina-Ferreira R. M.** 2015. Immobilisation of lead and zinc in contaminated soil using compost derived from industrial eggshell. *J. Environ. Manage.*, 164, 137-145.
- Solaiman Z. M., Anawar H. M.** 2015. Application of biochars for soil constraints: challenges and solutions. *Pedosphere*, 25(5), 631-638.
- Solberg E. D., Malhi S. S., Nyborg M., Gill K. S., Henriquez B.** 2005. Source, application method, and cultivation effects on recovery of elemental sulfur as sulfate-s in incubated soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 36(7-8), 847-862.
- Song L., Jin J., He J.** 2019. Effects of severe water stress on maize growth processes in the field. *Sustainability*, 11, 5086.
- Song X., Pan Y., Li L., Wu X., Wang Y.** 2018. Composition and diversity of rhizosphere fungal community in *Coptis chinensis* Franch. continuous cropping fields. *Plos One*, 13(3), e0193811.
- Srivastava R. K., Jozewicz W.** 2001. Flue gas desulfurization: The state of the art. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 51, 1676-1688.
- Starck Z.** 2002. Rola składników mineralnych w roślinie. [W:] *Fizjologia roślin*. Red. J. Kopcewicz, S. Lewak. PWN, Warszawa, s. 228-246.
- Steffens D., Hoffmann J.** 2017. FeSO₄/lime mixtures – an alternative to mineral sulfur and lime fertilizer for summer rape. *Plant Soil Environ.*, 63, 525-530.
- Steinke K., Rutan J., Thurgood L.** 2015. Corn response to nitrogen at multiple sulfur rates. *Agron. J.*, 107(4), 1347.
- Studel R., Eckert B.** 2003. Solid Sulfur Allotropes. *Top. Curr. Chem.*, 230, ss. 80.

- Strączyński S.** 1999. Stan zakwaszenia i potrzeby wapnowania gleb w Polsce. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 467, 527-532.
- Stroo H. F., Alexander M.** 1985. Role of soil organic matter in the effect of acid rain on nitrogen mineralization. Soil Sci. Soc. Am. J., 50, 1219-1223.
- Suzuki I.** 1999. Oxidation of inorganic sulfur compounds: Chemical and enzymatic reactions. Can. J. Microbiol., 45(2), 97-105.
- Szulec P., Kruczek A.** 2008. Wpływ wielkości opadów i temperatury na gromadzenie suchej masy i pobieranie składników mineralnych przez kukurydzę w początkowym okresie rozwoju w zależności od sposobu nawożenia. Acta Agrophysica, 11(3), 753-766.
- Szulec W., Rutkowska B., Łabętowicz J.** 2004. Czynniki kształtujące stężenie siarki w roztworze glebowym. Roczn. Glebozn., LV(3), 207-212.
- Szymańska M.** 2015. Odżywianie mineralne roślin. [W:] Fizjologia roślin. Red. J. Kopcewicz, S. Lewak, PWN, Warszawa, 234-273.
- Szymańska M., Szara E., Sosulski T., Stepiępień W., Pilarski K., Pilarska A. A.** 2018. Chemical properties and fertilizer value of ten different anaerobic digestates. Fresenius Environ. Bull., 27, 3425-3432.
- Szymańska M., Sosulski T., Szara E., Wąs A., Sulewski P., van Pruissen G. W. P., Cornelissen R. L.** 2019. Ammonium sulphate from a bio-refinery system as a fertilizer-agronomic and economic effectiveness on the farm scale. Energies, 12, 4721.
- Szymczak M., Płacheta K., Żarczyński A., Zaborowski M.** 2019. Sorbenty do odsiarczania biogazu na podstawie związków żelaza. Cz. 2. Granulaty i masy odsiarczające, Aura, 11, 14-17.
- Tabak M., Filipek-Mazur B.** 2018. Effect of the fertilizer application method on soil abundance in available sulfur. Agricultural Engineering, 22(4), 81-88.
- Tabak M., Filipek-Mazur B.** 2019. Influence of sulfur and iron fertilization on nutrient utilization by plants. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, II/1, 53-65.
- Tabak M., Lisowska A., Filipek-Mazur B.** 2020. Bioavailability of sulfur from waste obtained during biogas desulfurization and the effect of sulfur on soil acidity and biological activity. Processes, 8, 863.
- Tabatabai M. A., Chae Y. M.** 1991. Mineralization of sulfur in soils amended with organic wastes. J. Environ. Qual., 20(3), 684.

- Tambone F., Adani F.** 2017. Nitrogen mineralization from digestate in comparison to sewage sludge, compost and urea in a laboratory incubated soil experiment. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 180(3), 355-365.
- Tandzi N. L., Ngonkeu E. L. M., Youmbi E., Nartey E., Yeboah M., Gracen V., Ngeve J., Mafouasson H.** 2015. Agronomic performance of maize hybrids under acid and control soil conditions. *Int. J. Agron. Agric. Res.*, 6, 275-291.
- Tandzi N. L., Mutengwa C. S., Ngonkeu E. L. M., Gracen V.** 2018. Breeding maize for tolerance to acidic soils: a review. *Agronomy*, 8(6), 84.
- Tanveer M., Ehsanullah, Anjum S. A., Bajwa A. A., Zahid H.** 2013. Improving maize growth and development in relation to soil applied elemental sulfur. 2013. *Asian J. Agric. Biol.*, 1(4), 200-207.
- Tesfahunegn G. B.** 2015. Short-term effects of tillage practices on soil properties under Tef [*Eragrostis tef* (Zucc. Trotter)] crop in northern Ethiopia. *Agric. Water Manag.*, 148, 241-249.
- Thalman A.** 1968. Methods of dehydrogenase activity determination with triphenyltetrazoliumchlorid (TTC). *Landwirtsch. Forsch.*, 21, 249-258.
- The C., Calba H., Zonkeng C., Ngonkeu E. L. M., Adetimirin V. O., Mafouasson H.A., Meka S. S., Horst W. J.** 2006. Responses of maize grain yield to changes in acid soil characteristics after soil amendments. *Plant Soil*, 284, 45-57.
- Tian D., Niu S.** 2015. A global analysis of soil acidification caused by nitrogen addition. *Environ. Res. Lett.*, 10(2), 024019.
- Tong J., Sun X., Li S., Qu B., Wan L.** 2018. Reutilization of green waste as compost for soil improvement in the afforested land of the Beijing Plain. *Sustainability*, 10(7), 2376.
- Turan J. J., Findura P. J., Djalović I. G., Sedlar A. D., Bugarin R. M., Janić T. V.** 2011. Influence of moisture content on the angle of repose of nitrogen fertilizers. *Int. Agrophys.*, 25, 201-204.
- Törnwall E., Pettersson H., Thorin, E., Schwede S.** 2017. Post-treatment of biogas digestate - an evaluation of ammonium recovery, energy use and sanitation. *Energy Procedia*, 142, 957-963.
- Tyburski J.** 2007. Żyzność gleby i gospodarka nawozowa w rolnictwie ekologicznym. *Studia i raporty IUNG-PIB*, 6, 35-48.

- Ukalska-Jaruga A., Smreczak B., Strzelecka J.** 2017. Wpływ materii organicznej na jakość gleb użytkowanych rolniczo. *Studia i Raporty IUNG-PIB*, 54(8), 25-39.
- Ustawa. 2007. Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu. *Tekst jednolity Dz.U.* 2021 poz. 76.
- Ustawa. 2012. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach. *Dz.U.* 2013 poz. 21.
- Ustawa. 2020. Ustawa z dnia 7 maja 2020 r. o zmianie ustawy o nawozach i nawożeniu oraz ustawy o Państwowej Inspekcji Ochrony Roślin i Nasiennictwa. *Dz.U.* 2020 poz. 1069.
- Van-Camp L., Bujarrabal B., Gentile A. R., Jones R. J. A., Montanarella L., Olazabal C., Selvaradjou S. K.** 2004. Reports of the technical working groups established under the thematic strategy for soil protection, EUR 21319EN/3. Office for official Publications of the European Communities, Luxembourg, p. 872.
- Velasco A., Franco-Morgado M., Revah S., Arellano-García L. A., Manzano-Zavala M., González-Sánchez A.** 2019. Desulfurization of biogas from a closed landfill under acidic conditions deploying an iron-redox biological process. *ChemEngineering*, 3(3), 71.
- Waligóra H., Skrzypczak W., Weber A., Szulc P.** 2010. Plonowanie i długość okresu wegetacji kilku odmian kukurydzy cukrowej w zależności od warunków pogodowych. *Nauka Przym. Technol.* 4(1), 5.
- Wang B., Adachi Y., Sugiyama S.** 2018. Soil productivity and structure of bacterial and fungal communities in unfertilized arable soil. *Plos One*, 13(9), e0204085.
- Wang X., Yan J., Zhang X., Zhang S., Chen Y.** 2020. Organic manure input improves soil water and nutrients use for sustainable maize (*Zea mays. L*) productivity on the Loess Plateau. *Plos One*, 15(8), e0238042.
- Wang Y., Tu C., Cheng L., Li C., Gentry L. F., Hoyt G. D., Zhang X., Hu S.** 2011. Long-term impact of farming practices on soil organic carbon and nitrogen pools and microbial biomass and activity. *Soil Tillage Res.*, 117, 8-16.
- Watts D. B., Dick W. A.** 2014. Sustainable uses of FGD gypsum in agricultural systems: introduction. *J. Environ. Qual.*, 43(1), 246-52.
- Wedepohl K. H.** 1984. Sulfur in the earth's crust, its origin and natural cycle. [W:] Sulfur: its significance for chemistry, for the geo-, bio- and cosmosphere and technology. Red. A. Müller, B. Krebs. Elsevier, Amsterdam, 5, 39-54.

- Wen G., Schoenau J. J., Yamamoto T., Inoue M.** 2001. A model of oxidation of an elemental sulfur fertilizer in soil. *Soil Sci.*, 166, 607-613.
- Whalen J. K., Chang C., Clayton G. W., Carefoot J. P.** 2000. Cattle manure amendments can increase the pH of acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64, 962-966.
- Wójtowicz P.** 2018. Największe oczyszczalnie ścieków w Polsce [ranking]. *Inżynieria*, <https://inzynieria.com/wodkan/rankingi/53136,najwieksze-oczyszczalnie-sciekow-w-polsce-ranking> [dostęp online 01.08.2018 r.].
- Wubs H. J., Beenackers A. A. C. M.** 1994. Kinetics of H₂S absorption into aqueous ferric solutions of EDTA and HEDT, *A. I. Ch. E. J.*, 40, 433-444.
- Yang Z., Haneklaus S., Ram Singh B., Schnug, E.** 2007. Effect of repeated applications of elemental sulfur on microbial population, sulfate concentration, and pH in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 39(1-2), 124-140.
- Yang Z. H., Stöven K., Haneklaus S., Singh B. R. Schnug E.** 2010. Elemental sulfur oxidation by *Thiobacillus* spp. and aerobic heterotrophic sulfur-oxidizing bacteria. *Pedosphere*, 20(1), 71-79.
- Zaniewicz-Bajkowska A., Franczuk J., Rosa R., Kosterna E.** 2012. Nawozy zielone na Mazowszu. Urząd Marszałkowski Województwa Mazowieckiego w Warszawie Sekretariat Regionalny Krajowej Sieci Obszarów Wiejskich, Warszawa, ss. 76.
- Zavarzina A. G., Demin, V. V., Nifant'eva, T. I., Shkinev, V. M., Danilova, T. V., Spivakov, B. Y.** 2002. Extraction of humic acids and their fractions in poly(ethylene glycol)-based aqueous biphasic systems. *Anal. Chim. Acta*, 452(1), 95-103.
- Zhang Y., Glass R. S., Char K., Pyun J.** 2019a. Recent advances in the polymerization of elemental sulphur, inverse vulcanization and methods to obtain functional Chalcogenide Hybrid Inorganic/Organic Polymers (CHIPs). *Polym. Chem.*, 10, 4078-4105.
- Zhang Y. Y., Wu W., Liu H.** 2019b. Factors affecting variations of soil pH in different horizons in hilly regions. *Plos One*, 14(6), e0218563.
- Zhang Y., Zhang S., Wang R., Cai J., Zhang Y., Li H., Huang S., Jiang Y.** 2016. Impacts of fertilization practices on pH and the pH buffering capacity of calcareous soil. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 62, 5-6, 432-439.
- Zhao C., Degryse F., Gupta V., McLaughlin M. J.** 2015. Elemental sulfur oxidation in australian cropping soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 79(1), 89.

- Zhao F. J., McGrath S. P., Blake-Kalf M., Link A.** 2002. Crop responses to sulfur. Fertilisation in Europe. The International Fertiliser Society, London, ss. 27.
- Zhao F. J., Tausz M., De Kok L. J.** 2008. Role of sulfur for plant production in agricultural and natural ecosystems. [W:] Sulfur metabolism in phototrophic organisms. Red. R. Hell, C. Dahl, D. B. Knaff, T. Leustek. Springer, New York, 27, 417-435.
- Zhao S. C., Li K. J., Zhou W., Qiu S. J., Huang S. W., He P.** 2016. Changes in soil microbial community, enzyme activities and organic matter fractions under long-term straw return in north-central China. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 216, 82-88.
- Zheng S., Fan J., Hu H.** 2011. The effect of different rates and forms of sulfur applied on soil microbial biomass and activity. *J. Food Agric. Environ.*, 9(3-4), 898-906.
- Zhou W., Wan M., He P., Li S., Lin B.** 2002. Oxidation of elemental sulfur in paddy soils as influenced by flooded condition and plant growth in pot experiment. *Biol. Fertil. Soils.*, 36(5), 384-389.
- Zielewicz W., Swędrzyńska D., Swędrzyński A.** 2018. Wpływ stosowania zróżnicowanych dawek azotu na właściwości morfologiczne kukurydzy uprawianej na kiszonce. *Łąkarstwo w Polsce/Grassland Science in Poland*, 21, 177-190.
- Żarczyński A., Rosiak K., Anielak P., Ziemiński K., Wolf W.** 2015. Praktyczne metody usuwania siarkowodoru z biogazu. II, Zastosowanie roztworów sorpcyjnych i metod biologicznych. *Acta Innovations*, 15, 57-71.

7. Streszczenie

Deficyt siarki to problem identyfikowany w glebach wielu krajów świata, w tym Polski. Nawożenie upraw tym pierwiastkiem stanowi obecnie istotny element działalności rolniczej, podobnie jak systematyczne zwiększanie zasobów materii organicznej w glebie. Materiały pochodzenia odpadowego stanowią potencjalne źródło siarki dla roślin. Celem badań było zweryfikowanie hipotezy badawczej zakładającej, że wielkość produkcji pulpy siarkowej pochodzącej z procesu odsiarczania biogazu uzasadnia wykorzystanie tego odpadu jako surowca w procesach produkcyjnych, aplikacja mieszanin pulpy siarkowej i wybranych materiałów organicznych umożliwia równoczesne wzbogacenie gleby w łatwo dostępną siarkę i materię organiczną oraz wywiera korzystny wpływ na plonowanie kukurydzy, a stworzenie granulatu z pulpy siarkowej i materiału organicznego jest technicznie możliwe.

Badanie ankietowe przeprowadzono w latach 2018-2021 wśród personelu, zlokalizowanych na terenie Polski, największych oczyszczalni ścieków komunalnych. Dotyczyło wielkości produkcji i kierunków zagospodarowania odpadowej pulpy siarkowej (pochodzącej z procesu odsiarczania biogazu powstającego w trakcie fermentacji metanowej osadów ściekowych).

Trwające 240 dni doświadczenie inkubacyjne założono w 2017 roku na dwóch glebach: bardzo lekkiej i ciężkiej. W ramach każdej gleby, schemat doświadczenia obejmował 9 obiektów: obiekt kontrolny (bez dodatków), obiekty z dodatkiem siarki (wprowadzonej z pulpą siarkową) oraz obiekty z dodatkiem mieszanin pulpy siarkowej z materiałami organicznymi: obornikiem granulowanym bydlęcym, osadem pofermentacyjnym i biowęgłem. Siarkę stosowano w dwóch dawkach: dla gleby bardzo lekkiej 20 i 40 mg S · kg⁻¹ s.m. gleby, a dla gleby ciężkiej 30 i 60 mg S · kg⁻¹ s.m. gleby. Po 240 dniach określono dynamikę utleniania siarki zawartej w pulpie siarkowej oraz wpływ aplikacji materiałów na zakwaszenie, aktywność biologiczną gleb oraz zawartość węgla organicznego w glebach.

Doświadczenie polowe realizowano w latach 2018-2019 w Stacji Doświadczalnej Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie. W I roku (2018 r.) prowadzenia doświadczenia wyodrębniono 5 obiektów: obiekt kontrolny bez nawożenia, obiekt z nawożeniem pulpą siarkową oraz obiekty z nawożeniem pulpą siarkową w połączeniu z materiałami organicznymi (obornikiem granulowanym bydlęcym, kompostem z odpadów zielonych i biowęgłem). Dawki składników pokarmowych wyniosły 155 kg N · ha⁻¹, 42 kg P · ha⁻¹, 70,5 kg K · ha⁻¹ i 50 kg S · ha⁻¹. W II roku (2019 r.) doświadczenie kontynuowano celem oceny dwóch strategii nawożenia: ponownego

zastosowania materiałów i nawozów wprowadzonych w I roku badań i wyłącznego nawożenia mineralnego NPK, w celu określenia następczego działania materiałów wykorzystanych w I roku badań. Z tego powodu w II roku prowadzenia doświadczenia każde z poletek podzielono na pół. Nawożenie w II roku prowadzenia doświadczenia stosowano w takich samych dawkach, jak w I roku badań. W obu latach badań rośliną testową była kukurydza odmiany San, z przeznaczeniem na kiszonkę. Po każdym roku prowadzenia doświadczenia określono wpływ nawożenia materiałami na wielkość i skład chemiczny plonu kukurydzy oraz na chemiczne właściwości gleby.

Bazując na materiałach wykorzystanych w eksperymencie inkubacyjnym i polowym, przygotowano prototyp nawozu w formie granulowanej. Wykorzystano pulpę siarkową i obornik granulowany bydłęcy. Granulat przygotowano zgodnie z procedurą dostosowaną do właściwości fizycznych i chemicznych komponentów. Określono podstawowe właściwości fizyczne wyrobu.

Wielkość rocznej produkcji pulpy siarkowej w przebadanych oczyszczalniach ścieków w Polsce (zakładach o projektowej maksymalnej przepustowości $> 50\,000\text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) wyniosła około 40 Mg. Materiał ten z reguły był przekazywany firmom zewnętrznym w ramach zawartych umów na transport oraz zbieranie lub odzysk odpadu.

Zawartość siarki siarczanowej w inkubowanym materiale glebowym z dodatkiem pulpy siarkowej i jej mieszanin z materiałami organicznymi istotnie się zwiększała do 60 dnia inkubacji, a następnie ulegała zmniejszeniu. Aplikacja wymienionych materiałów prowadziła do istotnego zwiększenia zasobności w przyswajalną formę siarki i obniżenia wartości pH inkubowanego materiału glebowego. Oddziaływanie wprowadzonych materiałów na aktywność dehydrogenaz zależało od składu granulometrycznego gleby (wpływ zaaplikowanych materiałów na aktywność tych enzymów w glebie bardzo lekko był niewielki, a w glebie ciężkiej ich aktywność z reguły była ograniczona obecnością wprowadzonych materiałów). Aplikacja badanych materiałów miała niewielki wpływ na zawartość węgla organicznego ogółem w inkubowanym materiale glebowym (istotną zmianę wartości tego parametru, w odniesieniu do gleby obiektu kontrolnego, odnotowano tylko w niektórych obiektach gleby ciężkiej).

W odniesieniu do obiektu kontrolnego (nienawożonego), zastosowane nawożenie prowadziło do istotnego zwiększenia plonu świeżej i suchej masy części nadziemnych kukurydzy (przy czym, w porównaniu do nawożenia pulpą siarkową, nie stwierdzono aby aplikacja mieszanin pulpy siarkowej z materiałami organicznymi prowadziła do istotnego zwiększenia plonowania

kukurydzy). Rośliny nawożone badanymi materiałami cechowały się porównywalną lub większą zawartością azotu ogółem i porównywalną lub mniejszą zawartością siarki ogółem niż rośliny obiektu kontrolnego. Nie wykazano wpływu zastosowanych materiałów na wartość pH i zawartość węgla organicznego ogółem w glebie doświadczenia polowego. Zastosowane nawożenie prowadziło z reguły do zwiększenia zasobności gleby w siarczanową formę siarki.

Przygotowany granulいた nawozowy cechował się porowatą strukturą. Był to materiał z przewagą granul o średnicy 0,5-3 mm, małej gęstości nasypowej i uwilgotnieniu.

8. Summary

The problem of sulfur deficiency has been identified in soils of many countries around the world, including Poland. Crops fertilization with this nutrient is an important part of agricultural practices, as is the systematic increase in soil organic matter content. Materials of waste origin constitute a potential source of sulfur for plants. The aim of the research was to verify the research hypothesis assuming that the amount of sulfur pulp production from biogas desulfurization process justifies the use of this waste as a raw material in production processes, application of mixtures of sulfur pulp and selected organic materials enables simultaneous enrichment of soil with readily available sulfur and organic matter and has a beneficial effect on maize yielding, and the production of granules from sulfur pulp and organic material is technically possible.

The survey study was conducted in 2018-2021, among the staff of the largest municipal wastewater treatment plants located in Poland. It focused on the production amount and directions in the management of waste sulfur pulp (originated from the biogas desulfurization during sewage sludge methane fermentation).

A 240-day incubation experiment was conducted in 2017. It consisted of two soils, i.e. very light and heavy, and 9 treatments (for each soil): non-amended soil (control), soil amended with sulfur (introduced as sulfur pulp) as well as soil amended with mixtures of sulfur pulp and organic materials: granulated cattle manure, digestate and biochar. Two doses of sulfur were applied: 20 and 40 mg S · kg⁻¹ d.m. for very light soil and 30 and 60 mg S · kg⁻¹ d.m. for heavy soil. The dynamics of oxidation of sulfur contained in waste sulfur and the effect of introduced materials on soil properties, i.e. acidity, biological activity and organic carbon content, were determined.

The field experiment was conducted in the years 2018-2019 at the Experimental Station of the University of Agriculture in Krakow. In the first year of the experiment (2018), it comprised 5 treatments: non-fertilized soil (control), soil fertilized with sulfur pulp and soil fertilized with mixtures of sulfur pulp and organic materials (granulated cattle manure, compost from green waste and biochar). The following doses of fertilization were used: 155 kg N · ha⁻¹, 42 kg P · ha⁻¹, 70,5 kg K · ha⁻¹ and 50 kg S · ha⁻¹. In the second year (2019), the experiment was continued to assess two fertilization strategies: reapplication of materials and fertilizers introduced in the first year of the research, and exclusive mineral NPK fertilization, in order to determine the residual effect of materials used in the first year of the experiment. Due to this reason, in the second year of the research, each plot was divided in half. In the second year of the experiment, fertilization

was applied in the same doses as in the first year of the research. In both years of the research, 'San' maize, which was cultivated for silage, was the test plant. After each year of the experiment, the effect of applied fertilization on the quantity and chemical composition of maize yield and chemical properties of soil, was determined.

Based on the materials used in incubation and field experiments, a prototype of granulated fertilizer was prepared. Sulfur pulp and granulated cattle manure were used. The prototype of granulated fertilizer was prepared according to a procedure adjusted to the physical and chemical properties of the components. Basic physical properties of the manufactured product were determined.

Annual production of sulfur pulp in the tested sewage treatment plants in Poland (plants with a designed maximum capacity $> 50,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) was approximately 40 tons. This material was usually transferred to external companies under contracts for waste transportation and collection or waste recovery.

Sulfate sulfur content in the incubated soil material, treated with the addition of sulfur pulp and its mixtures with organic materials, increased significantly up to day 60, and then decreased. Application of these materials significantly increased the content of available sulfur and decreased the pH value of the incubated material. The effect of introduced materials on dehydrogenase activity depended on soil granulometric composition (the impact of the applied materials on the activity of these enzymes in very light soil was small, and in heavy soil their activity was usually limited by the presence of introduced materials). Application of the studied materials had little effect on the total organic carbon content in the incubated soil material (a significant change in the value of this parameter, in relation to the control soil, was noted in some treatments of heavy soil).

Compared to the control treatment (non-fertilized), the applied fertilization significantly increased the yield of fresh and dry mass of aboveground parts of maize (however, compared to sulfur pulp fertilization, fertilization with mixtures of sulfur pulp and organic materials did not cause a significant increase in the maize yield). Plants treated with the examined materials had a comparable or higher content of total nitrogen, and a comparable or lower content of total sulfur, in relation to the control plants. The applied materials had no significant effect on the pH value and total organic carbon content in the soil of the field experiment. As a rule, the applied fertilization increased the soil abundance in sulfate sulfur.

The prepared granulated fertilizer had a porous structure. It consisted mostly of granules with a diameter of 0.5-3 mm, and was characterized by low bulk density and moisture content.