

AKTUALNIE DOMINUJĄCE PRZYCZYNY ORAZ SKUTKI ZAKWASZENIA GLEB UŻYTKOWANYCH ROLNICZO W POLSCE

Tadeusz Filipek, Monika Skowrońska

Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
ul. Akademicka 15, 20-950 Lublin
e-mail: tadeusz.filipek@up.lublin.pl

Streszczenie. Celem pracy było określenie aktualnych, przyrodniczych i antropogenicznych przyczyn zakwaszenia gleb użytkowanych rolniczo w Polsce. Zarządzanie odczynem ma istotne znaczenie w przemianach mineralnych składników pokarmowych roślin w glebach, a zwłaszcza ich mobilizacji/immobilizacji i związanym z tym obiegiem pierwiastków w środowisku, a przez to produktywności ekosystemów rolniczych. Po omówieniu przyrodniczych przyczyn zakwaszenia dokonano ilościowej oceny ładunku protonu w oparciu o dane z Roczników Głównego Urzędu Statystycznego dotyczące średniego zużycia nawozów mineralnych NPK i wapna nawozowego oraz emisji i depozycji gazowych zanieczyszczeń powietrza (SO_2 , NO_x i NH_3). W oparciu o te dane obliczono wielkość ładunku protonu wyrażonego w ($\text{kmol H}^+ \cdot \text{ha}^{-1}$). Biorąc pod uwagę fakt, że 1 mol CaO wapna nawozowego neutralizuje 2 mole protonu, obliczono zdolność neutralizacyjną dawek nawozów wapniowych stosowanych w ostatnim dwudziestoleciu. Dokonano też bilansu ładunków protonu (H^+) pochodzenia antropogenicznego, który posłużył do oceny presji zakwaszania antropogenicznego agroekosystemów w ostatnich 20 latach. Zakwaszenie gleb użytkowanych rolniczo związane jest w ostatnich latach przede wszystkim z: drastycznym zmniejszeniem zużycia wapna nawozowego: z 182,8 w roku 1990 do 36,8 $\text{kg CaO} \cdot \text{ha}^{-1}$ w roku 2011, zwiększonym udziałem azotu w nawożeniu NPK, gdzie stosunek N : P : K w roku 1990 wynosił 1 : 0,59 : 0,79, a w 2011 1 : 0,37 : 0,42. Pomimo znaczącego obniżenia emisji gazowych kwasotwórczych zanieczyszczeń powietrza, głównie SO_2 i NO_x oraz NH_3 , czynniki te nadal potęgują presję zakwaszenia gleb.

Słowa kluczowe: ładunki protonu, nawozy NPK, gazowe zanieczyszczenia, przyczyny zakwaszenia, stosunki pierwiastków.

WSTĘP

Kwasowość jest jedną z najbardziej istotnych właściwości gleb decydujących o przebiegu wielu procesów glebowych, przez co wpływa ona bezpośrednio i pośrednio na przemiany materii oraz przyswajalność składników pokarmowych i rozwój żywych organizmów, w tym plonowanie roślin uprawnych (Blake i in.

1999, Kaczor i Kozłowska 2000, Filipek i Skowrońska 2009). Procesy zakwaszania/alkalizacji gleb są wynikiem wielu skomplikowanych reakcji i procesów zachodzących w środowisku mających pierwotnie charakter przyrodniczy lub antropogeniczny. Nasilenie się tych procesów decyduje o stopniu zakwaszenia, czyli zwiększaniu lub zmniejszaniu stężenia protonu (H^+), które wyrażane jest najczęściej wskaźnikiem pH gleby lub ilością protonu na jednostkę masy ($mmol H^+ \cdot kg^{-1}$). Zarządzanie zakwaszeniem ma istotne znaczenie w przemianach mineralnych składników pokarmowych roślin w glebach, a zwłaszcza w ich mobilizacji/immobilizacji i związanym z tym obiegiem pierwiastków w środowisku, a przez to z produktywnością ekosystemów rolniczych (Filipek i in. 2006, Filipek 2011, Filipek i Falkowska 2011).

Zakres pH większości gleb mineralnych waha się od 3,5 do 10,5, przy czym w warunkach Polski najczęściej jest to pH 4,0-7,5, a w klimacie suchym, w regionach aridowych i semiaridowych 7,0-10,5. Skrajnie niskie wartości $pH < 3,8$ występują w glebach, w których zachodzą intensywne procesy utleniania siarczków, w glebach leśnych z silnie zaznaczonym procesem bielcowania (bielice) oraz wytworzonych z torfów wysokich (Lipiński 2005, Tkaczyk i Bednarek 2011).

Celem badań było określenie dynamiki zmian bilansu protonu (H^+) pochodzenia antropogenicznego w czasie ostatnich 20 lat w glebach Polski użytkowanych rolniczo.

Przyrodnicze przyczyny zakwaszenia

Zasadniczą rolę w zakwaszaniu gleb odgrywają naturalne czynniki: geologiczny, biogeochemiczny i klimatyczny. Ponad 90% obszaru Polski zajmują gleby wytworzone ze skał osadowych, głównie okruchowych luźnych przyniesionych przez lodowce ze Skandynawii. Z tych kwaśnych skał osadowych najpierw w wyniku hydrolizy następowała mobilizacja, a następnie wymywanie wapnia, magnezu oraz innych kationów o charakterze zasadowym (Filipek 1997).

Gleby wytworzone ze skał osadowych wodnolodowcowych zwłaszcza charakteryzujące się luźnym składem granulometrycznym są w większości przypadków naturalnie zakwaszone, gdyż tworzywem są minerały o niskiej zawartości kationów zasadowych. Produkty rozkładu i syntezy stałej, mineralnej frakcji glebowej w warunkach klimatu humidowego przemieszczane były w głąb i przyczyniały się do tworzenia poziomów genetycznych o wyraźnie zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych i chemicznych (Lipiński 2005, Skowrońska i Filipek 2008).

Gleby wytworzone z piasków posiadają również małe zdolności buforowe z uwagi na niską zawartość koloidów mineralnych (wtórnych minerałów ilastych) i organicznych (próchnicy glebowej), stąd dodatkowy ładunek protonu H^+ pocho-

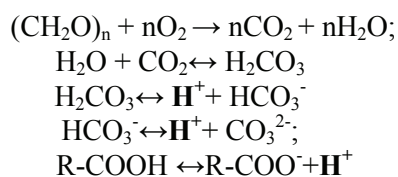
dzenia antropogenicznego (gazowe zanieczyszczenia, nawozy mineralne, zwłaszcza azotowe) prowadzi do obniżenia pH i nasila ujawnianie się wtórnych skutków zakwaszenia (Bolan i in. 1991, Kwiecień i Filipek 2003, Filipek i Falkowska 2011). Chemiczna degradacja wywołana nadmiernym zakwaszeniem jest szczególnie groźna w przypadku silnie przemytych glin zwałowych oraz pyłów i ilów wodnego pochodzenia, w których wysokie stężenie protonu H^+ zwiększa intensywność hydrolizy glinokrzemianów i ujawnianie się toksyczności glinu ruchomego (Filipek 1997).

Wymywanie kationów zasadowych (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) z gleb użytkowanych rolniczo nasila się w warunkach zwiększonej koncentracji azotanów (NO_3^-) oraz chlorków (Cl^-), które pojawiają się między innymi na skutek nawożenia mineralnego. Wymywanie kationów zasadowych z gleb jest szczególnie intensywne w rejonach o dużej ilości opadów, stąd najwięcej gleb kwaśnych występuje w obszarze nadmorskim i górskim Polski (Kwiecień i Filipek 2003, Filipek i in. 2006).

Zakwaszenie gleb użytkowanych rolniczo ogranicza produkcję roślinną i zagraża środowisku w Polsce w znacznie większym stopniu niż w wielu krajach europejskich i pozaeuropejskich klimatu humidowego. Skutki zakwaszenia związane są przede wszystkim z pojawianiem się toksycznych ilości substancji w miarę zwiększenia stężenia protonów w glebie oraz z mobilizacją i immobilizacją składników pokarmowych roślin, a także ich pobieraniem przez rośliny.

Poznanie tych procesów, a szczególnie zidentyfikowanie czynników nasilających pojawienie się wtórnych skutków zakwaszenia gleb, ograniczających produkcję roślinną, daje podstawę do wprowadzania właściwych technologii uprawy i użytkowania gleb, przede wszystkim wapnowania i optymalizacji nawożenia.

Znaczącą rolę w zakwaszaniu gleb odgrywają także kwasy organiczne i nieorganiczne powstające w czasie rozkładu substancji organicznej gleby (Skowrońska, Filipek 2008).



Oddziaływanie temperatury na intensywność procesów zakwaszenia związane jest z rozpuszczalnością ditlenku węgla (CO_2). W niższych temperaturach 0-4°C rozpuszczalność CO_2 jest dwukrotnie wyższa niż w temperaturze około 20°C. Ditlenek węgla rozpuszczony w wodzie tworzy kwas węglowy (H_2CO_3), który w reakcji z węglanem wapnia ($CaCO_3$) przechodzi w wodorowęglan wapnia ($Ca(HCO_3)_2$) i jest łatwo rozpuszczalny w wodzie oraz wymywany z gleby. Tem-

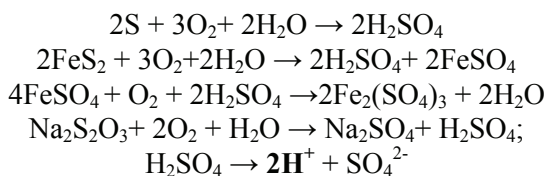
peratura decyduje także o aktywności biologicznej gleby, przez co wpływa na ilość wytwarzanego w procesie oddychania CO₂.

W wyższej temperaturze powstaje wprawdzie więcej CO₂ w glebie, ale na skutek intensywnego „oddychania gleby” wydzielany jest on prawie w całości do atmosfery, a wapń pozostaje w postaci trudno rozpuszczalnego węglanu CaCO₃. Z dużą aktywnością biologiczną gleby wiąże się często zwiększenie stężenia protonów w roztworze glebowym (wyższe wartości kwasowości czynnej). Jon H⁺ w roztworze glebowym pojawia się w wyniku oddysocjowania z grup fenolowych i karboksylowych kwasów organicznych (R-COO⁻ + H⁺) stanowiących główne związki wydzielin korzeniowych i śluzów bakteryjnych oraz produktów pośrednich rozkładu substancji organicznej. Jednocześnie nie należy zapominać o kwaśnym charakterze związków powstających podczas procesu humifikacji i mineralizacji. Kwasowość glebowej substancji organicznej (kwasowość organiczna) związana jest głównie z obecnością grup karboksylowych w kwasach humusowych oraz w niskocząsteczkowych kwasach organicznych, oddysocjujących proton przy pH < 7. Całkowita kwasowość kwasów fulwowych wynosi 6-0 mmol (H⁺)·g⁻¹ i jest znacznie wyższa niż kwasów huminowych (4-6 mmol (H⁺)·g⁻¹) (Skowrońska i Filipek 2008).

Biologiczne utlenianie zredukowanej formy azotu amonowego uwolnionego z substancji organicznej lub wniesionego z nawozami mineralnymi zawierającymi kation amonowy również prowadzi do zakwaszenia gleb (Bolan i in. 1991).

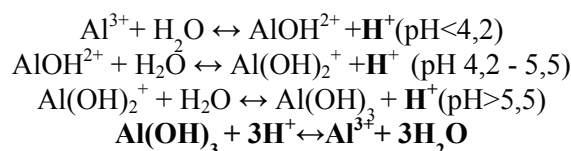


Utlenianie siarki także powoduje zwiększenie stężenia jonów H⁺ w glebie. Przeprowadzający ten proces bezwzględny tlenowiec *Thiobacillus thiooxidans* najlepiej rozwija się w zakresie pH 2-5. Bakterie z rodzaju *Thiobacillus* utleniające siarkę elementarną (w glebach zanieczyszczonych wokół kopalni siarki) lub zredukowane związki siarki (hałdy piritowe) potrafią obniżyć pH do 2-3 (Kaczor i Kozłowska 2000, Skowrońska i Filipek 2008).



Wiele reakcji chemicznych zachodzących w środowisku kwaśnym, związanych z przemianami glinu, manganu, żelaza prowadzi do zwiększenia stężenia protonu w glebach. Hydroliza soli glinowych powstających w wyniku wietrzenia chemicznego minerałów krzemianowych i glinokrzemianowych lub nawożenia mineralnego solami chlorkowymi lub siarczanowymi stanowi dobry przykład tego procesu. W glebach kwaśnych o pH poniżej 4,2 dominującą formą glinu jest

$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ w uproszczeniu określane jako Al^{3+} , który w wyższych stężeniach może być źródłem protonu i toksycznie oddziaływać na żywe organizmy (Filipek 1997, Kwiecień i Filipek 2003, Filipek i Skowrońska 2009).



Antropogeniczne przyczyny zakwaszenia

Zakwaszenie gleb, powodowane przez naturalne procesy przyrodnicze, nie jest zazwyczaj na tyle intensywne, by prowadzić do ich degradacji. Degradacja chemiczna gleb, której pierwotnym skutkiem jest zakwaszenie, pojawia się zwykle wtedy, gdy przyrodnicze procesy zostaną wsparte czynnikami antropogenicznymi (Filipek i in. 2006, Skowrońska i Filipek 2007, Filipek i Falkowska 2011). Antropogeniczne przyczyny zakwaszenia dały intensywnie znać o sobie dopiero w drugiej połowie dwudziestego wieku. Od tego czasu problem zakwaszenia gleb, a szczególnie problem substancji toksycznych pojawiających się w bardzo kwaśnym środowisku, stanowi najpoważniejszy czynnik niskiej produktywności gleb uprawnych i małej efektywności nawożenia mineralnego w Polsce (Lipiński 2005, Tkaczyk i Bednarek 2011).

Nawożenie azotem oraz emisja kwasotwórczych zanieczyszczeń powietrza SO_2 , NO_x , NH_3 , które opadają na gleby w postaci suchego, bądź mokrego depozytu – „kwaśnych deszczy”, uznawane są za główne przyczyny antropogenicznego zakwaszenia. O ile pierwsza przyczyna dotyczy prawie wyłącznie gleb użytkowanych rolniczo, to druga w równej mierze oddziałuje na ekosystemy naturalne, jak i agroekosystemy (Filipek i Skowrońska 2009, Kaczor i Kozłowska 2000, Skowrońska i Filipek 2007).

METODYKA BADAŃ

W oparciu o dane z Roczników Głównego Urzędu Statystycznego dotyczące średniego zużycia nawozów mineralnych NPK i wapna nawozowego oraz emisji i depozycji gazowych zanieczyszczeń powietrza (SO_2 , NO_x i NH_3) obliczono wielkość ładunku protonu wyrażonego w ($\text{kmol H}^+ \cdot \text{ha}^{-1}$). Ładunek protonu pochodzący z nawożenia ekosystemów użytkowanych rolniczo wyliczono w oparciu o równoważniki kwasowe oraz % udział poszczególnych rodzajów nawozów azotowych wykorzystywanych w rolnictwie. Potencjał zakwaszenia (acidification potential – AP) gazowych zanieczyszczeń powietrza (SO_2 , NO_x i NH_3) wyrażono w molach H^+ powstających w procesach przemian tych związków w atmosferze –

powstawanie kwaśnych deszczy i w roztworze glebowym. Biorąc pod uwagę fakt, że 1 mol CaO wapna nawozowego neutralizuje 2 mol protonu, obliczono zdolność neutralizacyjną dawek nawozów wapniowych stosowanych w ostatnim dwudziestoleciu. Dokonano też bilansu ładunków protonu (H^+) pochodzenia antropogenicznego, który posłużył do oceny presji zakwaszania antropogenicznego agroekosystemów w ostatnich 20 latach.

WYNIKI BADAŃ

Na szczególną uwagę zasługują zmiany wartości stosunku N:P:K oraz udziału azotu w nawożeniu NPK (tab. 1), który w roku 1970 wynosił 25,5%, w 1980 – 42,5%; 1990 – 42,0%; a obecnie (w 2011 roku) 55,9%. Nawożenie azotem przyczynia się do zakwaszenia gruntów ornych w największym stopniu. Stosowanie nawozów azotowych zawierających N-NH₄ i N-NH₂, głównie mocznika CO(NH₂)₂, który w wyniku urolizy tworzy również formę amonową azotu, przyczynia się do zakwaszenia. Mechanizmy odpowiedzialne za ten proces związane

Tabela 1. Zużycie nawozów oraz zmiany stosunku N:P:K w ostatnich 50 latach w Polsce (dane GUS)

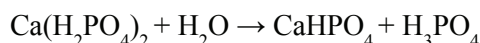
Table 1. The use of fertilisers and changes of N:P:K ratio in the last 50 years in Poland (GUS data)

Rok Year	Średnie dawki w – Mean doses in (kg·ha ⁻¹)					Stosunek – Ratio N:P:K
	NPK	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	
1960	33,1	13,3	10,3	15,3	12,4	1 : 0,77 : 1,15
1970	165,4	42,1	51,4	71,9	92,0	1 : 1,22 : 1,71
1980	192,9	82,0	50,0	60,9	133,1	1 : 0,61 : 0,74
1990	163,9	68,9	40,7	54,3	182,8	1 : 0,59 : 0,79
1995	71,1	46,6	13,5	11,0	104,7	1 : 0,29 : 0,24
2000	85,8	48,4	16,7	20,7	95,0	1 : 0,35 : 0,43
2002	93,6	51,0	18,9	23,7	84,0	1 : 0,38 : 0,46
2004	99,3	54,8	19,7	24,8	87,0	1 : 0,36 : 0,45
2006	123,3	62,5	27,7	33,1	40,8	1 : 0,44 : 0,53
2008	132,6	70,7	28,6	33,3	38,5	1 : 0,40 : 0,47
2010	114,7	66,3	22,8	25,6	38,1	1 : 0,34 : 0,39
2011	126,4	70,6	26,4	29,4	36,8	1 : 0,37 : 0,42

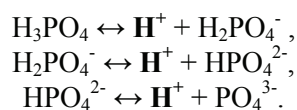
są przede wszystkim z procesami życiowymi organizmów, które absorbując kation amonowy (NH_4^+) wydzielają protony (H^+), równoważąc ładunki dodatnie zakumulowane w wyniku pobrania azotu. Ponadto, jon NH_4^+ ulega wspomnianej już wcześniej nitryfikacji, zachodzącej dwustopniowo przy udziale bakterii *Nitrosomonas* i *Nitrobacter*.

Oddziaływanie nawozów potasowych na obniżenie pH gleby polega głównie na uruchomieniu kwasowości wymiennej. Poza tym, są to nawozy fizjologicznie kwaśne. Stwierdzono, że szczególnie nawozy potasowe chlorkowe nasilają proces zakwaszenia, gdyż jon Cl^- ulega łatwo wymyciu wraz z towarzyszącymi mu składnikami o charakterze zasadowym.

Nawozy fosforowe rozpuszczalne w wodzie mogą również przyczyniać się do zakwaszenia, chociaż w zdecydowanie mniejszym stopniu niż azotowe. Superfosfaty zawierające diwodorofosforany(V) wapnia ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) podlegają hydroliizie w roztworze glebowych, w wyniku czego powstaje wodorofosforan(V) wapnia i kwas ortofosforowy(V), zgodnie z reakcją:



Proces dysocjacji kwasu ortofosforowego(V), zachodzący w przedziale pH 3,0-7, przyczynia się do generowania protonu:



Superfosfat jest nawozem chemicznie kwaśnym, ale fizjologicznie zasadowym i ewentualne jego działanie zakwaszające ujawnia się przy $\text{pH} > 6$.

Zawarte w tabeli 1 dane dotyczące stosowania nawozów mineralnych w Polsce w przeliczeniu na jednostkę powierzchni w okresie ostatnich 50 lat wskazują, że o ile obecne zużycie azotu jest bliskie poziomowi maksymalnego uzyskanego w roku 1980, a zużycie fosforu i potasu sukcesywnie zbliża się do wcześniejszych maksimum, to ilości wapna stosowane w 2011 roku są pięciokrotnie niższe niż w roku 1990 i nadal wykazują tendencje malejące.

Kwaśne opady i suchy depozyt zanieczyszczeń powietrza jako skutek emisji gazowych podanych w tabeli 2 (głównie SO_2 , NO_x i NH_3), powstających ze spalania paliw w elektrowniach, zakładach przemysłowych i silnikach w pojazdach mechanicznych, zmniejszył się w stosunku do lat 80., ale nadal stanowi znaczące źródło protonu w glebach.

Powstające w powietrzu lub w glebie kwasy: siarkowy(VI) i azotowy(V), ulegając dysocjacji w środowisku glebowym stają się dodatkowym źródłem zakwaszenia według schematu:

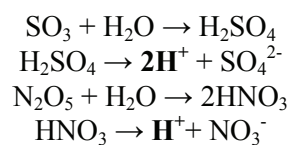


Tabela 2. Średnie emisje i ładunki protonu w odniesieniu do jednostki powierzchni użytków rolnych (dane GUS)

Table 2. Mean emissions and loads of proton in relation to agricultural area units (GUS data)

Rok Year	SO ₂		NO _x		NH ₃	
	kg SO ₂ ha ⁻¹	kmol H ⁺ ha ⁻¹	kg NO ₂ ha ⁻¹	kmol H ⁺ ha ⁻¹	kg NH ₃ ha ⁻¹	kmol H ⁺ ha ⁻¹
1990	102,9	3,21	41,0	0,89	16,38	0,96
1995	76,2	2,38	35,9	0,78	12,12	0,71
2000	48,4	1,51	26,9	0,58	10,29	0,61
2002	42,0	1,31	26,6	0,58	10,42	0,61
2004	40,1	1,25	26,3	0,57	10,16	0,60
2006	39,2	1,23	27,2	0,59	9,20	0,54
2008	31,9	1,00	26,7	0,58	9,14	0,54
2010	26,6	0,83	26,3	0,57	8,69	0,51

Tabela 3. Bilans ładunków protonu (H⁺) pochodzenia antropogenicznego

Table 3. Balance of loads of proton (H⁺) of anthropogenic origin

Rok Year	Ładunek H ⁺ ze źródeł – Load of H ⁺ from sources (kmol H ⁺ ·ha ⁻¹)						Bilans Balance
	Nawozy N Nfertilisers	SO ₂	NO ₂	NH ₃	Σ H ⁺	CaO	
1990	+2,38	+2,12	+0,68	+0,70	+5,88	-6,52	-0,64
1995	+1,61	+1,21	+0,48	+0,50	+3,79	-3,77	+0,02
2000	+1,67	+0,79	+0,45	+0,50	+3,40	-3,42	-0,02
2002	+1,76	+0,71	+0,40	+0,49	+3,36	-3,04	+0,32
2004	+1,90	+0,65	+0,40	+0,48	+3,43	-3,13	+0,30
2006	+2,16	+0,58	+0,35	+0,43	+3,52	-1,47	+2,05
2008	+2,45	+0,50	+0,33	+0,45	+3,74	-1,36	+2,38
2010	+2,29	+0,50	+0,27	+0,45	+3,51	-1,37	+2,14

Biorąc pod uwagę tylko najważniejsze antropogeniczne źródła protonu w glebach użytkowanych rolniczo: nawożenie azotowe oraz suchy i mokry depozyt SO_2 , NO_2 i NH_3 , należy jednoznacznie stwierdzić, że suma ładunku protonu z tych źródeł w ostatnim dwudziestoleciu zmniejszyła się o około 40%. Decydującą rolę w tym względzie odegrało zmniejszenie się emisji SO_2 do atmosfery. Pomimo obniżenia sumarycznego ładunku protonu pochodzenia antropogenicznego (tab. 3), roczny wynik bilansowy ładunków (H^+) w ostatnich 20 latach zmienił się z ujemnych wartości $-0,64$ w roku 1990, co oznacza przewagę zdolności neutralizacyjnej wapna nad antropogeniczną pulą protonów, do dodatnich $+2,35$ ($\text{kmol H}^+\cdot\text{ha}^{-1}$) w roku 2008, gdzie wapnowanie tylko w około 37% neutralizowało zakwaszenie antropogeniczne. Zadecydowało o tym przede wszystkim zmniejszone zużycie wapna nawozowego, którego zdolność neutralizacyjna protonu w roku 1990 wynosiła $6,52$, a w roku 2010 tylko $1,37$ ($\text{kmol H}^+\cdot\text{ha}^{-1}$). Należy jeszcze podkreślić, że w bilansie tym nie uwzględniono ładunków protonu powstającego w wyniku naturalnych, przyrodniczych procesów zakwaszania.

Skutki zakwaszenia gleb

Przyrodnicze i antropogeniczne skutki zakwaszania gleb dotyczą w pierwszej kolejności zwiększenia koncentracji jonów H^+ , a następnie zmian kierunku i intensywności procesów i reakcji chemicznych zachodzących w glebie. W glebach mineralnych o pH poniżej 5,0 następuje uwalnianie glinu z glinokrzemianów, a szczególnie z minerałów ilastych. Proces ten przybiera wyjątkowo intensywne rozmiary w glebach o pH poniżej 4,2. Rozkład glinokrzemianów w glebach zakwaszonych może być jeszcze przyspieszony przez kwaśne opady zawierające kwas siarkowy(VI). Produktem tego wietrzenia mogą być wodorotlenki metali (głównie K, Mg, Ca), krzemionka oraz hydroksysiarczan(VI) glinu (AlOHSO_4) (Filipek 1997, Skowrońska i Filipek 2008).

Zakwaszenie gleb skutkuje najczęściej mobilizacją i immobilizacją składników pokarmowych roślin i toksycznych metali ciężkich. Z zakwaszeniem związane jest również zwiększone wymywanie kationów zasadowych z gleb, zwłaszcza Ca^{2+} i Mg^{2+} . Procesy te prowadzą także do zmian wysycenia kationowej pojemności sorpcyjnej gleb. Miejsce kationów zasadowych zajmują Al^{3+} , H^+ , Mn^{2+} , które w miarę obniżania się pH pojawiają się w nadmiernych ilościach w roztworze glebowym. Ujawnianie się toksyczności tych pierwiastków oraz innych metali ciężkich uzależnione jest w dużym stopniu od składu granulometrycznego, zwłaszcza frakcji koloidalnej minerałów ilastych oraz zawartości substancji organicznej gleby SOM (Soil Organic Matter), a w konsekwencji od kationowej pojemności

wymiennej CEC (Cation Exchange Capacity) (Lipiński 2005, Filipek i in. 2006, Filipek i Skowrońska 2009, Filipek 2011).

Badania przeprowadzone przez Stację Chemiczno-Rolniczą wykazały istotne zależności między pH gleby a zawartością w niej przyswajalnych form fosforu, potasu i magnezu. Połowa powierzchni gleb bardzo kwaśnych wykazuje jednocześnie niską zawartość przyswajalnego fosforu. Natomiast tam, gdzie odczyn jest uregulowany udział gleb o niskiej zawartości fosforu nie przekracza 15%. Niemal połowa gleb o odczynie obojętnym i zasadowym wykazuje wysoką zawartość fosforu przyswajalnego. Zawartość przyswajalnego potasu jest również związana z odczynem gleby. Niską zawartość tego składnika notuje się głównie w glebach bardzo kwaśnych i kwaśnych. Należy podkreślić, że przy ocenie zakwaszenia i zawartości potasu przyswajalnego bierze się pod uwagę skład granulometryczny (kategorię agronomiczną gleby), a więc powstaje tu potrójnie powiązany układ zależności: kategoria agronomiczna – odczyn – zawartość przyswajalnego potasu (Lipiński 2005, Tkaczyk i Bednarek 2011).

Wpływ odczynu gleby na zawartość przyswajalnego magnezu jest bardziej złożony. Najlepszą zasobnością w magnez charakteryzują się gleby o odczynie lekko kwaśnym. Gleby o odczynie bardzo kwaśnym w ponad 60% wykazują niską zawartość magnezu. Zawartość przyswajalnych form magnezu ulega zmniejszeniu również w glebach o odczynie zasadowym.

Przyswajalność mikroelementów pobieranych przez rośliny w formie kationów: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} oraz metali ciężkich, dla których nie wykazano korzystnego działania na organizmy żywe, zwiększa się wraz z zakwaszeniem gleby, gdyż w tych warunkach rozpuszczalność związków, w których one występują ulega zwiększeniu. W przypadku manganu i żelaza stężenie kationów może osiągać nawet wartości toksyczne dla roślin. Dostępność molibdenu dla roślin w glebach kwaśnych jest ograniczona przez aktywne formy żelaza, glinu i manganu oraz tlenki R_2O_3 i minerały ilaste. W miarę wzrostu pH, zwłaszcza powyżej 5,5 wiązanie molibdenu jest coraz słabsze i zwiększa się przyswajalność tego pierwiastka dla roślin. Dostępność boru dla roślin również zależy od odczynu gleby. Niedobory boru nasilają się zarówno na glebach kwaśnych, jak i zasadowych. W pierwszym przypadku wzrasta wypłukiwanie jonów boranowych z gleby, a w drugim silna sorpcja na koloidach naładowanych dodatnio oraz wytrącanie się boranu wapnia i antagonizm między wapniem i anionem BO_3^{3-} . Wyraźny wzrost przyswajalności boru obserwuje się w glebach alkalicznych, zasolonych, o pH powyżej 8,4. Występujące w takich warunkach kationy sodu i potasu zwiększają rozpuszczalność boranów, których stężenie w roztworze glebowym może być nawet toksyczne dla roślin (Filipek i Skowrońska 2009).

WNIOSKI

Analizy danych GUS związanych z presją zakwaszenia i obliczenia ładunków protonu oraz studia literatury w tym zakresie pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Przyrodnicze przyczyny zakwaszenia gleb zachodzą stale, ale stają się groźne dla agroekosystemów, gdy zostaną wsparte czynnikami antropogenicznymi.
2. Zakwaszenie gleb użytkowanych rolniczo związane jest w ostatnich latach przede wszystkim z:
 - drastycznym obniżeniem zużycia wapna nawozowego: z 182,8 w roku 1990 do 36,8 kg CaO·ha⁻¹ w roku 2011,
 - zwiększonym udziałem azotu w nawożeniu NPK, gdzie stosunek N : P : K w roku 1990 wynosił 1 : 0,59 : 0,79, a w 2011 1 : 0,37 : 0,42.
3. Pomimo znaczącego spadku emisji gazowych kwasotwórczych zanieczyszczeń powietrza, głównie SO₂ i NO_x oraz NH₃, czynniki te nadal potęgują presję zakwaszenia gleb.
4. Zakwaszenie gleb powoduje szereg ujemnych skutków polegających na zmniejszeniu ich produktywności i żyzności oraz ograniczeniu dostępności mineralnych składników pokarmowych dla roślin oraz obniżeniu zdolności buforowych i odporności gleb na procesy prowadzące ostatecznie do ich degradacji.

PIŚMIENNICTWO

- Barak P., Jobe B.O., Krueger A.R., Peterson L.A., Laird D.A., 1997. Effects of long-term soil acidification due to nitrogen fertilizer inputs in Wisconsin. *Plant Soil*, 197, 61-69.
- Blake L., Goulding, K.W.T. Mott, C.J.B., Johnston A.E., 1999. Changes in soil chemistry accompanying acidification over more than 100 years under woodland and grass at Rothamsted Experimental Station. UK. *European Journal of Soil Science*, 50, 401-412.
- Bolan N.S., Hedley M.J., White R.E., 1991. Processes of soil acidification during nitrogen cycling with emphasis on legume based pastures. *Plant Soil*, 134, 53-63.
- Filipek T., 1998. Ecologically active forms of aluminium and manganese in soils as a result of acidification processes. China Science and Technology Press, 7, IV.X24, ISBN 7-5046-2526-4, 324-330.
- Filipek T., 2011. Liming, Effects on Soil Properties. *Encyclopedia of Agrophysics*, Springer Editors, (900 p., 450 illus.) ISBN 978-90-481-3585-1, ISBN-10:9048135842, 425-428.
- Filipek T., Falkowska K., 2011. Diversity of mineral nitrogen content in soil in the region close to Nitrogen Plant in Puławy, Nawozy i Nawożenie, 42, 97-105.
- Filipek T., Fotyma M., Lipiński W., 2006. Stan, przyczyny i skutki zakwaszenia gleb gruntów ornych w Polsce. *Nawozy i Nawożenie*, 8(2), 7-38.
- Filipek T., Skowrońska M., 2009. Optymalizacja odczynu gleby i gospodarki składnikami pokarmowymi w rolnictwie polskim. *Post. Nauk Roln.*, 1, 25-37.
- Kaczor A., Kozłowska J., 2000. Wpływ kwaśnych opadów na agroekosystemy. *Zesz. Nauk. AR w Szczecinie*, 81, 55-68.

- Kwiecień M., Filipek T., 2003. Odczyn gleby oraz nawozy fosforowe jako czynniki wpływające na akumulację kadmu i cynku w agroekosystemach. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 11, S2, 5-12.
- Lipiński W., 2005, Odczyn gleb Polski. Nawozy i Nawożenie, 2(23), 33-40. Roczniki Głównego Urzędu Statystycznego, GUS, Warszawa.
- Skowrońska M., Filipek T., 2007. The acidifying potential of gaseous atmospheric pollutants (SO₂, NO_x, NH₃) and nitrogen fertilizers in Poland. *Polish J. Environ. Stud.*, 16(3A), 247-250.
- Skowrońska M., Filipek T., 2008, Wpływ zewnętrznej substancji organicznej na zakwaszenie gleb. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 533, 329-336.
- Tkaczyk P., Bednarek W., 2011. Ocena odczynu gleb Lubelszczyzny, *Acta Agrophysica*, 18(1), 173-186.

CURRENT DOMINANT CAUSES AND EFFECTS OF ACIDIFICATION OF SOILS UNDER AGRICULTURAL USE IN POLAND

Tadeusz Filipek, Monika Skowrońska

Department of Agricultural and Environmental Chemistry
University of Life Sciences in Lublin
ul. Akademicka 15, 20-950 Lublin, Poland
e-mail: tadeusz.filipek@up.lublin.pl

Abstract. The aim of this study was to determine the current, natural and anthropogenic causes of acidification of agricultural soils in Poland. Management of reaction is important in the metabolism of mineral plant nutrients in the soil, especially in their mobilisation/immobilisation, and associated with the circulation of elements in the environment, and thus for the productivity of agricultural ecosystems. After discussing natural causes of acidification, quantitative proton load was evaluated using data from the Central Statistical Office Annals on the average application of NPK fertiliser and agricultural lime and on the emission and deposition of gaseous air pollutants (SO₂, NO_x and NH₃). Based on those data, the load size of proton was calculated and expressed in (kmol H⁺ ha⁻¹). The neutralising capacity of calcium fertilisers used in the last two decades was calculated taking into account that 1 mol CaO of lime fertiliser neutralises 2 mol of protons. The load balance of the proton (H⁺) of anthropogenic origin was calculated and used to assess the anthropogenic acidification pressure of agroecosystems over the last 20 years. In recent years, acidification of agricultural soils was primarily associated with a drastic decrease in agricultural lime application: from 182.8 kg CaO ha⁻¹ in 1990 to 36.8 kg CaO ha⁻¹ in 2011, an increased share of nitrogen in the NPK fertilisation, where the ratio of N: P: K in 1990 was 1: 0.59: 0.79, and in 2011 1: 0.37: 0.42. Despite a significant decrease in acidic gaseous emissions of air pollutants, especially SO₂ and NO_x and NH₃, these factors continue to increase the pressure of soil acidification.

Key words: proton loads, NPK fertilisers, gas pollutions, acidification causes, elemental ratios