

**Katarzyna Szopka*, Anna Karczewska*, Cezary Kabała*,
Katarzyna Kulczyk***

**SIARKA SIARCZANOWA W GLEBACH GÓRNOREGLOWYCH BORÓW
ŚWIERKOWYCH KARKONOSKIEGO PARKU NARODOWEGO**

**SULPHATE SULPHUR IN SOILS OF UPPER SPRUCE FOREST ZONE IN
THE KARKONOSZE NATIONAL PARK**

Słowa kluczowe: gleby górskie, siarka siarczanowa, pierwiastki śladowe, materia organiczna.

Key words: mountain soils, sulphate sulphur, trace elements, organic matter.

Streszczenie

Zawartość siarki siarczanowej w glebach ekosystemów górskich może być wskaźnikiem antropopresji. W pracy określono zawartości siarki siarczanowej w poziomach powierzchniowych gleb centralnej części Karkonoskiego Parku Narodowego, pod borami regla górnego, na tle najważniejszych właściwości tych gleb oraz zawartości pierwiastków śladowych: Cu, Zn i Pb. Próbki gleb pobrane zostały w 20 punktach stałego monitoringu gleb leśnych Parku, zlokalizowanych w dwóch rejonach: Jagniątkowa i Przełęcz Karkonoskiej. Analizie poddano poziomy próchnicy nadkładowej oraz powierzchniowe poziomy gleb, reprezentowane przez warstwy 0–10 cm i 10–20 cm. Zawartość siarki siarczanowej w analizowanych próbkach wykazywała bardzo duże zróżnicowanie i wahała się w przedziale od 20 do 3600 mg·kg⁻¹, średnio 378 mg·kg⁻¹. Najwyższe zawartości siarki siarczanowej stwierdzono w wierzchnich warstwach gleb organicznych w rejonie Przełęcz Karkonoskiej. Nie stwierdzono statystycznie istotnej zależności między pulą zgromadzonej w glebach siarki siarczanowej a zasobami zakumulowanej materii organicznej i pierwiastków metalicznych: Cu, Pb i Zn.

* *Dr inż. Katarzyna Szopka, prof. dr hab. Anna Karczewska, dr hab., prof. UP Cezary Kabała, mgr inż. Katarzyna Kulczyk – Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Grunwaldzka 53, 50-357 Wrocław; tel.: 71 320 56 37; e-mail: katarzyna.szopka@up.wroc.pl*

Summary

The content of sulphate sulphur in soils of mountain ecosystems may be considered as an indicator of anthropogenic stress. The content of sulphate sulphur was determined in the surface levels of soils in the central part of the Karkonosze National Park, in the upper forest zone. Soil sulphate sulphur was analysed at the background of crucial soil properties and concentrations of trace elements: Cu, Zn and Pb. Soil samples were collected in 24 sites within a monitoring net of forest ecosystems in the Park. Those sites were located in two areas: Jagniątków and Karkonoska Pass. Analyzed were the levels of ectohumus, as well as the surface soil levels, represented by the layers 0–10 cm and 10–20 cm. The content of sulphate sulphur in the samples showed a very large variation and ranged from 20 to 3600 mg·kg⁻¹, with an average value of 378 mg·kg⁻¹. The highest concentrations and pools of sulphate sulphur were found in organic soils in the area of Karkonosze Pass. There were no statistically significant relationships between the pools of sulphate sulphur accumulated in soils and the pools of organic matter and the metallic elements Cu, Zn and Pb.

1. WPROWADZENIE

Siarka należy do pierwiastków bardzo rozpowszechnionych w biosferze; dla roślin jest ważnym składnikiem pokarmowym [Terelak i in. 1995; Siuta i Rejman-Czajkowska 1980]. W większości gleb, zwłaszcza stref umiarkowanych i wilgotnych, występuje głównie w związkach organicznych. Siarka siarczanowa stanowi od kilku do kilkunastu procent całkowitej zawartości tego pierwiastka w glebie i jest formą mało stabilną, łatwo ulegającą wymywaniu, a jednocześnie łatwo pobieraną przez rośliny [Motowicka-Terelak i in. 1998; Jakubus 2006]. W drugiej połowie XX wieku znaczące źródło siarki siarczanowej w glebach stanowiła mokra i sucha depozycja z atmosfery – skutek przemysłowych emisji dwutlenku siarki oraz powstawania kwaśnych deszczy. Podwyższona zawartość siarki siarczanowej w glebach, podobnie jak i zawartość niektórych pierwiastków śladowych, jest nie tylko znaczącym czynnikiem fitotoksycznym [Mańko, Motowicka-Terelak 1995; Jakubus 2006], ale może być także uważana za wskaźnik antropopresji, przyczyniający się – zwłaszcza w ekosystemach górskich – do zamierania drzewostanów.

Wprawdzie w ostatnich 30 latach wielkość emisji siarki do atmosfery w Europie i w Polsce uległa radykalnemu zmniejszeniu, o ponad 70% [Kaczor, Brodowska 2008], to jednak na obszarach górskich depozycja i akumulacja siarczanowych form siarki nadal stanowić może poważny problem ekologiczny. Celem niniejszej pracy było określenie zawartości siarki siarczanowej w poziomach powierzchniowych gleb centralnej części Karkonoskiego Parku Narodowego, pod borami regla górnego, na tle najważniejszych właściwości tych gleb, a zwłaszcza odczynu i zawartości materii organicznej oraz zawartości wybranych pierwiastków śladowych: Cu, Pb, Zn.

2. METODYKA BADAŃ

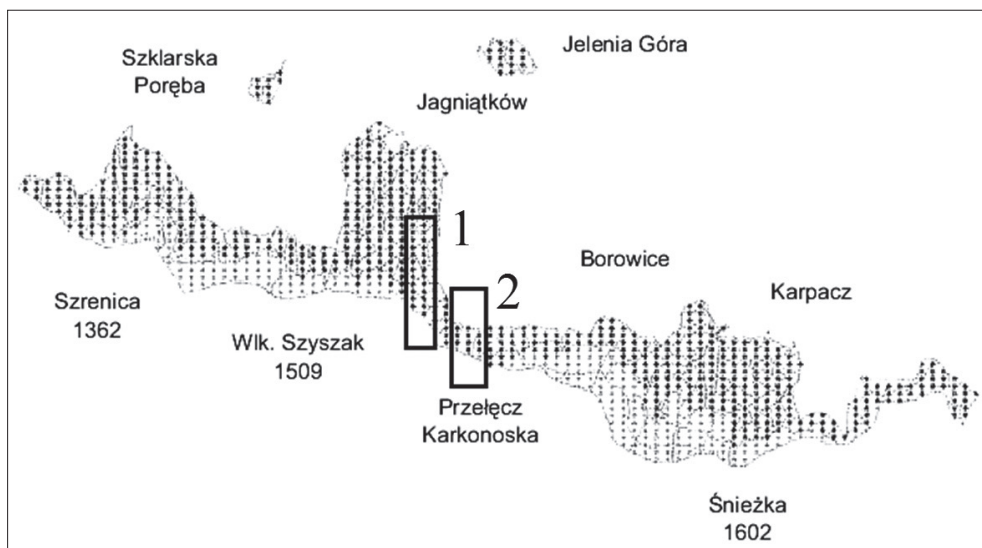
Próbki gleb pobrano w 20 punktach w stałego monitoringu gleb leśnych Karkonoskiego Parku Narodowego (KPN), po 10 punktów z dwóch rejonów: Jagniątków i Przełęcz Karkonoska (rys. 1), zgodnie z metodyką opisaną przez Karczewską i in. [2006]. Analizie poddano poziomy próchnicy nadkładowej O oraz próbki z warstw 0–10cm i 10–20cm. Gleby w punktach monitoringowych roboczo podzielono na dwie grupy:

- gleby organiczne (9 punktów)

oraz

- gleby mineralne (11 punktów).

Gleby mineralne reprezentowane były przez glejobielice właściwe, a także gleby glejobielicowe torfiaste, torfiasto-glejowe oraz brunatne kwaśne bielcowane. Gleby organiczne należały do gleb torfowych torfowisk przejściowych oraz gleb torfowo-murszowych i torfowo-glejowych. Łącznie analizie poddano 60 próbek gleb – po 20 z każdej głębokości.



Rys. 1. Lokalizacja dwóch rejonów badań: Jagniątkowa (1) oraz Przełęczy Karkonoskiej (2), na tle sieci punktów kompleksowego monitoringu w Karkonoskim Parku Narodowym

Fig. 1. Situation of two research areas: Jagniątków (1) and Karkonoska Pass (2) indicated at the background of monitoring net in the Karkonosze National Park

W próbkach oznaczano zawartość substancji organicznej OM (metodą straty żarowej), wartość pH (w 1 M KCl), zawartość metali ciężkich: Zn, Cu i Pb (metodą AAS, po mineralizacji w wodzie królewskiej) oraz zawartość siarki siarczanowej S-SO₄ (na podstawie eks-

trakcji wolnych siarczanów, rozpuszczalnych w wodzie: 1:5 (m:v), t = 30 min.). Stężenie siarczanów w ekstraktach oznaczano metodą nefelometryczną według PN-ISO 11048:2002, zgodnie z procedurą powszechnie przyjętą w badaniach gleb [Ostrowska i in. 1991; Tan 2005]. Oznaczenia wykonywano na spektrofotometrze HACH (z odczynnikami Sulfaver 4, zawierającym kationy Ba).

Na podstawie stężeń badanych składników w glebach obliczono też ich łączne pule (zasoby) zgromadzone w warstwie powierzchniowej (do 20 cm), w odniesieniu do powierzchni 1 m². Niezbędną do obliczeń gęstość gleby wyznaczono stosując równanie Prevosta [2004], którego poprawność została sprawdzona w odniesieniu do wybranych punktów monitoringowych na obszarze całego Parku. Analizę korelacji zastosowano do określenia związków między zawartością S-SO₄ w próbkach a wartością pH, zawartością substancji organicznej OM oraz stężeniami Zn, Cu i Pb. Analizę wariancji (ANOVA dwuczynnikowa) zastosowano do oceny różnic w zasobach siarki siarczanowej, materii organicznej i metali w dwóch badanych rejonach i między glebami organicznymi i mineralnymi.

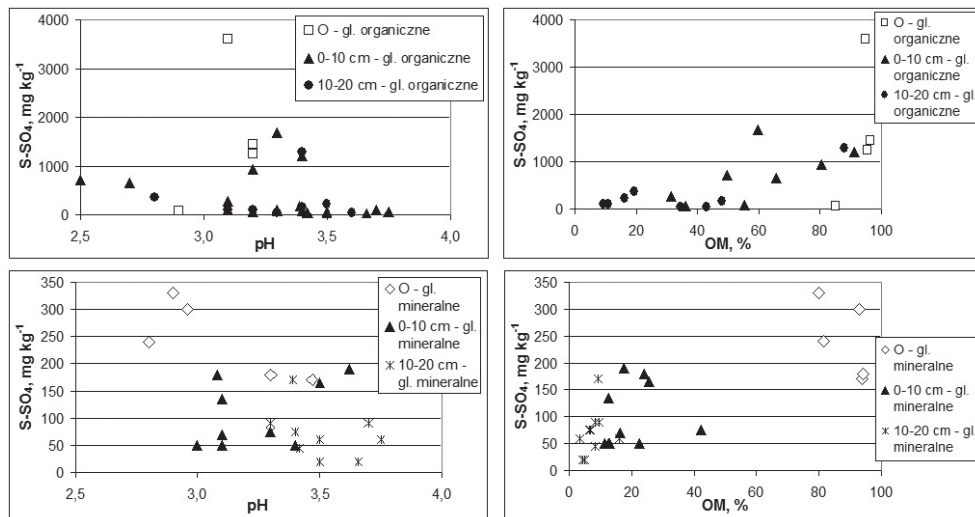
3. WYNIKI I DYSKUSJA

Badane próbki gleb wykazywały niewielkie zróżnicowanie odczynu, który we wszystkich punktach był silnie kwaśny. Wartości pH mieściły się w przedziałach: 2,8–3,5 w poziomach próchnicy nadkładowej (ektohumusu) O, 2,5–3,6 w warstwach 0–10 cm oraz 2,8–3,8 w warstwach głębszych.

Koncentracje siarki siarczanowej S-SO₄ w badanych glebach Karkonoskiego Parku Narodowego charakteryzowało natomiast bardzo duże zróżnicowanie. Zawartość S-SO₄ w próbkach wahała się w szerokim przedziale – od 20 do 3600 mg·kg⁻¹ i wyniosła średnio 378 mg·kg⁻¹. Obliczona wartość współczynnika zmienności była bardzo wysoka i wynosiła 165%. Zróżnicowanie stężeń siarki siarczanowej w poziomach mineralnych gleb było mniejsze niż zróżnicowanie ogólne (współczynniki zmienności dla warstw 0–10 cm i 10–20 cm wynosiły odpowiednio 58% i 61%), w poziomach organicznych natomiast stężenia S-SO₄ pozostawały najsilniej zróżnicowane, co charakteryzował szeroki zakres wartości (od 40 do 3600 mg·kg⁻¹) oraz wysoki współczynnik zmienności (112%). Średnia zawartość S-SO₄ w poszczególnych warstwach gleb wynosiła odpowiednio: 641 mg·kg⁻¹ w poziomie ektohumusu, 386 mg·kg⁻¹ w warstwach 0–10 cm oraz 167 mg·kg⁻¹ w warstwach 10–20 cm.

Największe koncentracje S-SO₄, z maksymalną wartością wynoszącą 3600 mg kg⁻¹, stwierdzono w wierzchnich warstwach gleb organicznych w rejonie Przełęczy Karkonoskiej. Nie udało się stwierdzić przyczyny występowania tak wysokich stężeń S-SO₄ w glebach organicznych tego rejonu. Można doszukiwać się jej na przykład w bieżących lokalnych emisjach SO₂ z kotłowni w pobliskim schronisku, ale do wyjaśnienia rzeczywistego źródła wzbogacenia tych gleb w siarczany niezbędne byłyby dalsze badania.

Stężenie siarki siarczanowej $S-SO_4$ w próbkach gleb nie wykazywało związku z wartościami pH, co ilustrują wykresy na rysunku 2. Można natomiast mówić o wyraźnej tendencji wzrostu koncentracji siarki siarczanowej w próbkach wraz ze wzrostem zawartości w nich substancji organicznej OM (rys. 2).



Rys. 2. Zależność stężeń siarki siarczanowej $S-SO_4$ od odczynu pH i od zawartości substancji organicznej OM w próbkach gleb – z poszczególnych warstw gleb organicznych i mineralnych

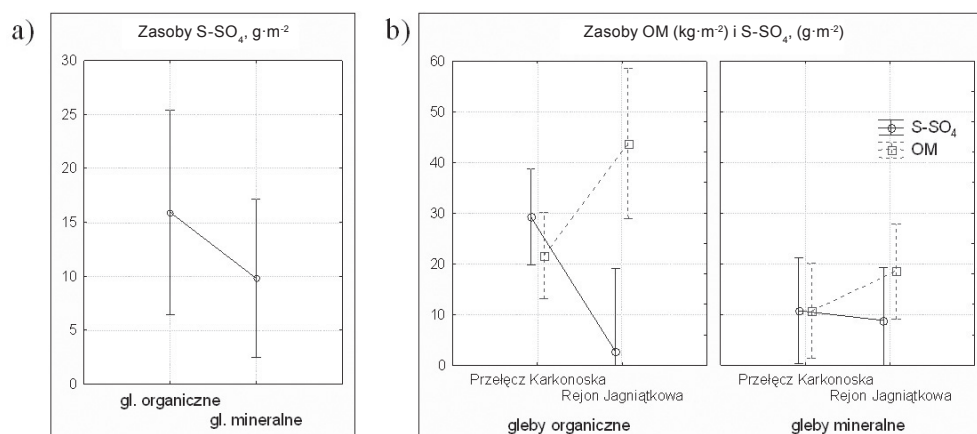
Fig. 2. Concentrations of sulphate sulphur $S-SO_4$ in soil samples, related to soil reaction pH and the concentrations of organic matter OM in soil samples – in particular layers of organic and mineral soils

Stwierdzone zawartości siarki siarczanowej w poziomach próchnicy nadkładowej O w górnoreglowych borach Karkonoszy są znacznie wyższe od podawanych przez Miechówkę i in. [2007] w odniesieniu do poziomów organicznych gleb bielicoziemnych Tatrzańskiego Parku Narodowego, mieszczących się w przedziale od 55,4 do 213 $mg\cdot kg^{-1}$ [Miechówka i in. 2007]. Zmierzone zawartości siarki siarczanowej w powierzchniowych poziomach – gleb Karkonoszy prezentowane w niniejszej pracy są też wyższe niż w poziomach próchnicznych tatrzańskich gleb brunatnych 4,4–28,2 $mg\cdot kg^{-1}$ [Miechówka i in. 2002] i w poziomach próchnicznych gleb leśnych Gór Izerskich – od 12,7 do 361 $mg\cdot kg^{-1}$, według danych Kabały [1998] sprzed kilkunastu lat.

Niektórzy autorzy zajmujący się problematyką gleb leśnych na obszarach górskich [Miechówka i in. 2002; Bogacz 2003] odnoszą wyniki zawartości siarki siarczanowej w tych glebach do wartości granicznych, podawanych w wytycznych IUNG [Motowicka-Terelak, Terelak 1998]. Stosując te kryteria do oceny wyników uzyskanych w niniejszej pracy, nale-

żałoby badane gleby scharakteryzować jako bardzo silnie zanieczyszczone siarką siarczanową. Należy jednak pamiętać o specyficznych właściwościach gleb górskich, silnie wzbogaconych w materię organiczną, która odpowiada za sorpcję siarczanów.

Obliczone zasoby siarki siarczanowej zakumulowanej w glebach w poszczególnych punktach monitoringowych wskazują, że gleby organiczne gromadzą nieco większe ilości tej formy siarki (1,5–50,8 g·m⁻², średnio ok. 16 g·m⁻²) niż gleby mineralne (0,8–21,3 g·m⁻², średnio ok. 10 g·m⁻²), ale różnica ta nie jest istotna statystycznie na poziomie p=0,05 (rys. 3a). Nie potwierdzono też statystycznej zależności zawartości (zasobów) siarki siarczanowej w glebach od zasobów materii organicznej, odniesionych do jednostkowej powierzchni 1 m² (tab. 1).



Rys. 3. Porównanie zasobów S-SO₄ zgromadzonych w powierzchniowych warstwach gleb organicznych i mineralnych: a – dla obu obszarów łącznie, b – z uwzględnieniem różnic między rejonami; wykres na rysunku 3b przedstawia także zróżnicowanie zasobów materii organicznej OM; wykresy ilustrują wartości oczekiwanych średnich brzegowych, a pionowe słupki oznaczają przedziały ufności 0,95

Fig. 3. Comparison of the pools of S-SO₄ accumulated in the surface layers in organic and mineral soils: a – for both regions altogether, b – and separately, with apparent differentiations between the regions; the graph 3b shows additionally, the differences in the pools of accumulated organic matter OM. Indicated are the values of least square means, and the bars illustrate confidence intervals 0.95

Tabela 1. Współczynniki korelacji R dla zasobów (puli) zgromadzonej w badanych glebach siarki siarczanowej S-SO₄, substancji organicznej OM oraz pierwiastków metalicznych: Zn, Cu i Pb

Table 1. Correlation coefficients between the pools of sulphate sulphur (S-SO₄) accumulated in soils, and the pools of organic matter OM and three metallic elements: Zn, Cu and Pb

Parametr	OM	Zn	Cu	Pb
	kg·m ⁻²	g·m ⁻²	g·m ⁻²	g·m ⁻²
S-SO ₄ , g·m ⁻²	0,181	-0,210	-0,173	-0,051
OM, kg·m ⁻²	x	0,616**	0,309	0,448*
Zn, g·m ⁻²	x	x	0,851**	0,889**
Cu, g·m ⁻²	x	x	x	0,849**

Uwaga: Gwiazdkami zaznaczono korelacje istotne na poziomie $p=0,01^{**}$ oraz na poziomie $p=0,05^{*}$.

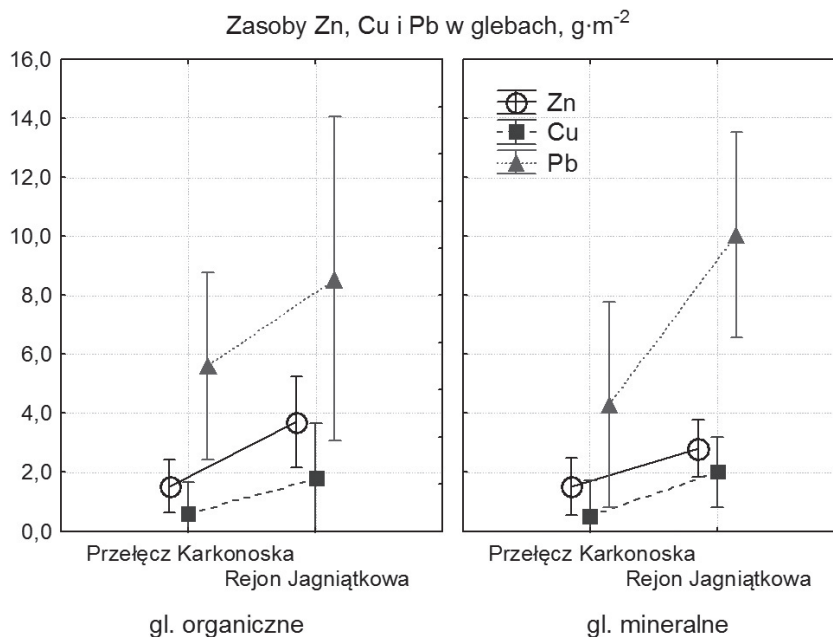
Należy podkreślić, że gleby mineralne w obu analizowanych rejonach (Jagniątków i Przełęcz Karkonoska) zawierają zbliżone zasoby zgromadzonej siarki siarczanowej S-SO₄. Gleby organiczne natomiast wykazują bardzo duże zróżnicowanie między obu obszarami: w rejonie Jagniątkowa gromadzą (do głębokości 20 cm) znacznie większe ilości materii organicznej, a jednocześnie statystycznie istotnie mniejsze zasoby siarki siarczanowej (rys. 3b).

Przeprowadzone analizy wskazują też, że gleby w rejonie Jagniątkowa – zarówno organiczne, jak i mineralne – zawierają nieco większe zasoby zgromadzonych metali: Zn, Cu i Pb niż gleby rejonu Przełęczy Karkonoskiej, różnice te jednak nie są statystycznie istotne, $p=0,05$ (rys. 4). Tę zależność można wiązać z większymi zasobami zakumulowanej substancji organicznej w glebach rejonu Jagniątkowa, ponieważ wszystkie wymienione pierwiastki wykazują silne powinowactwo do materii organicznej [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Różnice między ogólnymi zasobami Pb, Cu i Zn zgromadzonymi w warstwie do głębokości 20 cm – zarówno w glebach organicznych, jak i mineralnych – są efektem nakładania się dwóch czynników:

- 1) wielkości depozycji poszczególnych pierwiastków, stanowiących antropogeniczne zanieczyszczenia przenoszone z masami napływającego powietrza oraz
- 2) stabilności tych pierwiastków w powierzchniowej warstwie gleb.

O ile przeciętne zawartości Pb, Zn i Cu w skorupie ziemskiej, ilustrujące tło geochemiczne, układają się w szereg: Zn>Cu>Pb [Kabata-Pendias, Pendias 1999], to wielkość emisji zanieczyszczeń do atmosfery i ładunek poszczególnych metali deponowanych w rejonie Sudetów układała się w latach 70–90 w szereg Zn>Pb>Cu [Grodzińska i in. 2001; Hławiczka 2008]. Według Staszewskiego i in. [2011] aktualne stężenia tych metali w pyłe opadającym na obszar Karkonoskiego Parku Narodowego tworzą szereg: Pb>Zn>Cu. Jeśli wziąć pod uwagę bardzo duże powinowactwo Pb do substancji organicznej i jego zdol-

ność do akumulacji, a jednocześnie stosunkowo dużą mobilność Zn, można uznać, że ponad 3-krotnie większe niż zasoby Zn i Cu zasoby Pb są prostą konsekwencją akumulacji zanieczyszczeń w powierzchniowych warstwach gleby bogatych w materię organiczną.



Rys. 4. Porównanie zasobów Zn, Cu i Pb zgromadzonych w powierzchniowych warstwach gleb organicznych i mineralnych z uwzględnieniem różnic między rejonami. Wykresy ilustrują wartości oczekiwanych średnich brzegowych. Pionowe słupki oznaczają przedziały ufności 0,95

Fig. 4. Comparison of the pools of Zn, Cu, and Pb accumulated in the surface layers of organic and mineral soils – for two regions separately. Indicated are the values of least square means. The bars illustrate confidence intervals 0.95

Należy tu jeszcze raz podkreślić, że zawartość (pula) siarki S-SO₄ zgromadzonej w badanych glebach nie wykazuje korelacji ani z zasobami zgromadzonej materii organicznej OM, ani z ilością zakumulowanych pierwiastków metalicznych (tab.1).

4. WNIOSKI

1. Koncentracje siarki siarczanowej S-SO₄ w badanych glebach Karkonoskiego Parku Narodowego wykazują bardzo duże zróżnicowanie, ze współczynnikami zmienności

- 112% dla poziomów organicznych oraz 58–61% dla poziomów mineralnych. Występowanie ekstremalnie wysokich stężeń S-SO₄ w glebach organicznych rejonu Przełęczy Karkonoskiej wymaga wyjaśnienia w dalszych badaniach.
2. Stwierdzone zawartości siarki siarczanowej w powierzchniowych poziomach gleb górnego regla Karkonoszy są wyższe niż podawane w literaturze dla podobnych gleb Tatr oraz Gór Izerskich.
 3. Siarka siarczanowa jest stosunkowo labilnym składnikiem środowiska glebowego, może łatwo podlegać zarówno procesom mobilizacji, jak i transformacji. Ta cecha sprawia, że nie ma związku między pulą siarki siarczanowej zgromadzonej w glebach a zasobami zakumulowanej materii organicznej oraz pierwiastków metalicznych: Cu, Pb i Zn.
 4. Zawartość siarki siarczanowej S-SO₄ w glebach, uważana za dobry wskaźnik aktualnej antropopresji, nie odzwierciedla jednak długotrwałych procesów narażenia środowiska na zanieczyszczenie.

PIŚMIENNICTWO

- BOGACZ A. 2003. Zawartość metali ciężkich i siarki w glebach organicznych wybranych obszarów Gór Izerskich. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 493: 39–44.
- GRODZIŃSKA K., SZAREK G., GODZIK B. 1990. Heavy metal deposition in Polish national parks – changes during ten years. Water Air Soil Poll. 49: 409–419.
- HŁAWICZKA S. 2008. Krajowa emisja kadmu, ołowiu, arsenu, niklu, chromu, miedzi i cynku z obszaru Polski do atmosfery w latach 1980–2005. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów 42 (6): 137–147.
- JAKUBUS M. 2006. Siarka w środowisku. Wyd. Akademii Rolniczej w Poznaniu.
- KABAŁA C. 1998. Właściwości gleb na obszarach degradacji lasów w Górach Izerskich (Sudety Zachodnie). Rocz. Glebozn 49 (3/4): 119–134.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- KACZOR A., BRODOWSKA M.S. 2008. Effect of sulphur dioxide and nitrogen oxides emission on soil acidification in Poland. Ecolog. Chem. Eng. A. 15 (8): 791–798.
- KARCZEWSKA A., BOGACZ A., KABAŁA C., SZOPKA K., DUSZYŃSKA D. 2006: Methodology of soil monitoring for a forested zone of the Karkonosze National Park – with reference to the diversity of soil properties. Polish J. Soil Science, 39 (2): 131–142.
- MAŃKO P., MOTOWICKA-TERELAK T. 1995. Wpływ zasarczenia gleby na fitotoksyczność metali ciężkich. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 456: 553–557.
- MIECHÓWKA A., ZADROŻNY P., NICIA P. 2007. Zawartość i rozmieszczenie siarki siarczanowej w profilu tatrzańskich gleb bielcowych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 520: 571–578.
- MIECHÓWKA A., ZADROŻNY P., NIEMYSKA-ŁUKASZCZUK J. 2002. Siarka ogólna i siar-

- czanowa w wybranych profilach gleb brunatnych Tatrzańskiego Parku Narodowego. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 482: 391–396.
- MOTOWICKA-TERELAK T., TERELAK H. 1998. Siarka w glebach Polski – stan i zagrożenia. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z. 1991. Metody analiz i oceny właściwości gleb i roślin – katalog. IOŚ, Warszawa.
- PN-ISO 11048:2002 Jakość gleby. Oznaczanie siarczanów (VI) rozpuszczalnych w wodzie.
- PREVOST M. 2004. Predicting soil properties from organic matter content following mechanical site preparation of forest soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 68: 943–949.
- SIUTA J., REJMAN-CZAJKOWSKA M. 1980. Siarka w biosferze. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
- STASZEWSKI T., ŁUKASIK W., KUBISA P. 2011. Contamination of Polish national parks with heavy metals. Environ. Monit. Assess. DOI 10.1007/s10661-011-2288-z.
- TAN K.H. 2005. Soil Sampling, Preparation and Analysis, CRC Press.
- TERELAK H., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., STUCZYŃSKI T., BUDZIŃSKA K. 1995. Zawartość metali ciężkich i siarki w glebach użytków rolnych Polski oraz zanieczyszczenie tymi składnikami. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 418: 45–59.