

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK · INSTYTUT AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 60

rok 1990

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
INSTYTUT AGROFIZYKI W LUBLINIE

PROBLEMY AGROFIZYKI 60

IGNACY DECHNIK, JAN GLIŃSKI
ADAM KACZOR, HENRYK KERN

ROZPOZNANIE WPŁYWU KWAŚNYCH DESZCZY NA GLEBĘ I ROŚLINĘ

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

1990

Komitet redakcyjny

JAN GLIŃSKI (redaktor naczelny)

IGNACY DECHNIK, BOGUSŁAW SZOT, RYSZARD WALCZAK

Okladkę projektował Zygmunt Ziemka

Redaktor Wydawnictwa Hanna Jurek

Redaktor techniczny Elżbieta Garnarczyk

© Copyright by Zakład Narodowy im. Ossolińskich – Wydawnictwo. Wrocław 1990
Printed in Poland

PL ISSN 0137-6586

ISBN 83-04-03694-0

Zakład Narodowy im. Ossolińskich – Wydawnictwo. Wrocław 1990.

Objętość: ark. wyd. 3,70; ark. druk. 4,38.

Zakład Graficzny Politechniki Wrocławskiej. Zam. 1289/90.

SPIS TREŚCI

WSTĘP	5
1. ROZPRZESTRZENIENIE I ZASIĘG KWAŚNYCH OPADÓW W UJĘCIU JAKOŚCIOWYM, ILOŚCIOWYM W EUROPIE ORAZ W POLSCE.....	7
1.1. Skład i dynamika emitowanych zanieczyszczeń powietrza	7
1.2. Emisja i imisja zanieczyszczeń powietrza w Europie i w Polsce	8
1.3. Właściwości i zasięg kwaśnych opadów w Europie i w Polsce	14
1.4. Transgraniczne przechodzenie zanieczyszczeń	17
2. ODDZIAŁYWANIE KWAŚNYCH DESZCZÓW NA STAN I ROZWÓJ RÓŻNYCH EKOSY- STEMÓW	20
2.1. Ekosystemy leśne	20
2.1.1. Zagrożenia lasów w Europie i w Polsce	20
2.1.2. Zakres uszkodzeń i mechanizm ich powstawania	22
2.2. Wody powierzchniowe	25
2.3. Ekosystemy rolnicze	28
2.3.1. Oddziaływanie zanieczyszczeń gazowych na rośliny	28
2.3.2. Wpływ kwaśnych opadów na agrosystemy	29
3. CHARAKTERYSTYKA WPŁYWU KWAŚNYCH DESZCZÓW NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCH- MICZNE I CHEMICZNE GLEB	32
3.1. Oddziaływanie kwaśnych deszczów na procesy glebowe	32
3.1.1. Podatność gleb na zakwaszenie	32
3.1.2. Pośredni wpływ kwaśnych deszczów na aktywność biologicz- ną gleby i mineralizację substancji organicznej	33
3.1.3. Wpływ czynników zakwaszających na wymywanie zasad wymien- nych oraz na rozpuszczalność substancji fitotoksycznych w glebie	34
3.2. Charakterystyka stanu zakwaszenia gleb Polski	40
3.2.1. Wyniki badań odczynu gleb Polski	40
3.2.2. Zróżnicowanie odczynu gleb użytków rolnych w układzie pionowym	41
3.2.3. Zróżnicowanie poziome odczynu gleb w Polsce	44

3.3. Problemy regulacji odczynu gleb Polski	48
3.3.1. Dotychczasowe programy wapnowania gleb	48
4. OKREŚLENIE ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY STOPNIEM ZANIECZYSZCZENIA ŚRODO- WISKA A SKŁADEM CHEMICZNYM ROŚLIN.....	50
4.1. Mechanizmy i zakres możliwości oczyszczania atmosfery przez rośliny	50
4.2. Metody biologiczne oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza	51
4.3. Czynniki warunkujące pobieranie i kumulację siarki przez rośliny	53
5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	54
6. LITERATURA	57

WSTĘP

Parująca w latach 60-tych teoria, że budowa wysokich emitorów rozwiąże w dużym stopniu problemy regionalne obszarów przemysłowych, spowodowała wybudowanie dużej liczby wysokich kominów. W konsekwencji zanieczyszczenie powietrza, głównie dwutlenkiem siarki, stało się poważnym problemem międzynarodowym, nie uznającym granic państw. Realizowanie tej koncepcji doprowadziło do wystąpienia szkód wielkoobszarowych, co widać chociażby na przykładzie naszego kraju, gdzie jeszcze w latach 60-tych problem dotyczył w zasadzie tylko GOP-u.

Polska wraz z krajami ościennymi, głównie Czechosłowacją i NRD, stała się najbardziej zasiarczonym terenem w Europie. Większa część tych zanieczyszczeń, a głównie dwutlenek siarki, wraca na ziemię w postaci kwaśnych opadów, które stały się zmorą współczesnej cywilizacji. Wydaje się, że ich groźne działanie dla szaty roślinnej doceniono zbyt późno. Szczególnie dotyczy to naszego kraju, w którym brak jest ścisłych badań w tym zakresie. Konieczne jest zatem podjęcie badań, które pozwoliłyby określić bezpośredni i pośredni zasięg szkodliwego oddziaływania kwaśnych opadów na podstawowe czynniki żyzności gleb i rozwoju roślin.

Współczesne leśnictwo i rolnictwo są narażone na wszechobecną kwasowość. Muszą one w takim środowisku funkcjonować, a przede wszystkim muszą produkować na kwaśnej glebie. Jak w takich warunkach produkować więcej zdrowej żywności? Jak optymalizować środowisko wzrostu roślin? Odpowiedzi na te pytania nie udzieliła nauka techniczna. W ramach Narodowego Programu Ochrony Środowiska nauki biologiczne i rolnicze muszą sobie znaleźć tę odpowiedź same.

Ograniczenie w krótkim czasie zanieczyszczeń powietrza, a w konsekwencji poprawienie stanu ekosystemów leśnych, rolniczych, jezior i rzek to zadanie, które trzeba wykonać dziś, bo jutro może być za późno.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono na podstawie literatury i częściowo badań własnych następujące zagadnienia:

- wielkość emisji głównych gazowych zanieczyszczeń powietrza w kraju i Europie z uwzględnieniem osadzania suchego i kwaśnych opadów;
- wpływ kwaśnych opadów na różne ekosystemy oraz właściwości gleb;
- zależności pomiędzy zanieczyszczeniem powietrza a składem chemicznym roślin.

1. ROZPRZESTRZENIENIE I ZASIĘG KWAŚNYCH OPADÓW W UCJĘCIU JAKOŚCIOWYM, ILOŚCIOWYM W EUROPIE ORAZ W POLSCE

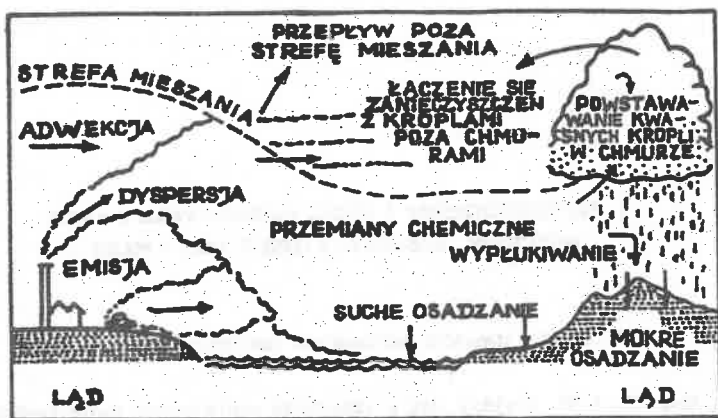
1.1. Skład i dynamika emitowanych zanieczyszczeń powietrza

Obok SO_2 i NO_x znajduje się w atmosferze wiele innych zanieczyszczeń gazowych i pyłowych. Emitowane zanieczyszczenia reagują tak ze sobą, jak i z naturalnymi składnikami atmosfery.

Do podstawowych przemian SO_2 - głównego czynnika gazowego zanieczyszczającego powietrze - należy zaliczyć: katalityczną konwersję, fotochemiczne utlenianie oraz utlenianie dwutlenku siarki rodnikami alkoksylowymi i alkilowymi. W rezultacie tych przemian w atmosferze związki siarki mogą występować w stanie gazowym (SO_2 , H_2S , SO_3), ciekłym (H_2SO_4) i częściowo stałym (siarczany). Podobnym procesom podlegają tlenki azotu. Przemiany zanieczyszczeń w atmosferze są przedmiotem wielu opracowań naukowych [17, 55, 56, 125] i ich opis wykracza poza ramy niniejszego opracowania.

Jeżeli zanieczyszczenie w formie gazowej zetknie się z podłożem (gleba, szata roślinna), może ono być w takiej postaci pochłonięte. W literaturze określa się to jako suche osiadanie (dry deposition). Tlenki azotu lub siarki mogą również powrócić na powierzchnię z deszczem lub innym opadem. Jest to tzw. osiadanie mokre (wet deposition) i mamy wtedy do czynienia z kwaśnym opadem [87, 124].

Sposoby przechodzenia związków siarki i azotu ze stanu gazowego w stan ciekły i formowanie się kwaśnych deszczów mogą przebiegać różnie (rys. 1). W wielu pracach [5, 75, 76, 96] analizuje się teoretyczne podstawy tego procesu. Phillips i Forster [88] systematyzują zanieczyszczenia powietrza na pierwotne - SO_2 , NO_x oraz wtórne - H_2SO_4 , HNO_3 . Wprowadzenie tego podziału wydaje się logiczne i celowe, powinno się więc go upowszechnić. Ci sami autorzy twierdzą również, że pierwotne zanieczyszczenia oddziałują na ogół blisko źródła emisji, a wtórne mogą przemieszczać się na odległość setek, a nawet tysięcy km.



Řys. 1. Suche i mokre osadzanie się zanieczyszczeń w wyniku przemian zachodzących w atmosferze [Courtesy of the Committee on Energy, za 124]

Problem zanieczyszczeń pierwotnych, a zwłaszcza dwutlenku siarki, od bardzo dawna jest przedmiotem wielu opracowań. W dziesiątkach prac [7, 25, 54, 79, 95, 131] stwierdza się jego szkodliwy wpływ na rośliny. W efekcie tych badań uzyskano wiele podziałów roślin według wrażliwości na SO_2 . Także w wielu publikacjach [2, 3, 109] opisywane są badania wpływu tlenków azotu na organizmy roślinne. W Polsce ukazało się kilkaset prac z tego zakresu. W większości prac publikujących dane liczbowe, dotyczące opadu zanieczyszczeń nie oddziela się "opadu mokrego" od "suchego".

Jak widać, zainteresowanie zanieczyszczeniami w postaci opadów nastąpiło w późniejszym okresie. W wielu krajach Europy oraz w USA i Kanadzie dokonano się gwałtowne przyspieszenie w tym zakresie. Na świecie powstało kilkadziesiąt specjalistycznych ośrodków i fundacji, zajmujących się wyłącznie problemem kwaśnych opadów.

1.2. Emisja i imisja zanieczyszczeń powietrza w Europie i w Polsce

Znajomość wielkości poszczególnych zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery to podstawowy warunek skutecznego działania w kierunku ograniczenia emisji tych zanieczyszczeń. Wszyscy zajmujący się tą problematyką zgodnie stwierdzają, że uzyskanie wiarygodnych danych, charakteryzujących wielkość emisji różnych zanieczyszczeń, jest dość trudne [67, 80].

Zasadniczy składnik zanieczyszczenia powietrza, dwutlenek siarki, stanowi ponad 50% zanieczyszczeń gazowych [81]. Gaz ten, oddziałując na środowisko przyrodnicze, zakłóca normalny przebieg wielu procesów biologicznych [54, 121, 122].

Ogólną emisję związków siarki na świecie ze źródeł antropogenicznych ocenia się na około 65 mln ton S rocznie [100]. Według innych kalkulacji roczna emisja siarki zamyka się w przedziale 75-100 mln ton S, z czego na Europę łącznie z ZSRR przypada 30 mln ton, a na Amerykę Północną 16 mln ton [87]. Szacuje się, że tylko 8% emisji siarki przypada na półkulę południową, a aż 92% na półkulę północną. Te zróżnicowania wynikają ze stopnia rozwoju przemysłu na obydwu półkulach. Najnowsze dane, przytaczane przez Sroczyńskiego [102] mówią, że obecnie całkowita emisja SO_2 przekracza rocznie 150 mln t SO_2 . Potwierdzają to szacunki Ivanova i Freneya [za 82], określające ją na 140 mln t SO_2 .

Tabela 1. Emisja SO_2 w wybranych krajach Europy w roku 1971 i 1982 [Dryzek, 1974, za 100, Szczęśny, 1981, za 65]

Kraj	1971		1982	
	Emisja SO_2		Emisja SO_2	
	całkowita (mln ton)	t km ⁻²	całkowita (mln ton)	t km ⁻²
Polska	1,78	5,70	2,46	7,90
ZSRR	24,19	1,08	100,80	4,50
CSRS	2,80	21,90	3,36	26,30
NRD	-	-	4,00	37,00
RFN	5,01	20,20	3,50	14,10
Francja	2,28	4,20	2,88	5,30
Szwecja	0,75	1,67	0,30	0,66

W tabeli 1 zamieszczono wartości SO_2 w niektórych krajach Europy w roku 1971 i 1982. Z tabeli tej wynika, że we wszystkich wymienionych krajach z wyjątkiem RFN i Szwecji odnotowano wzrost emitowanego SO_2 w 1982 r. w stosunku do 1971 r. Niepokojący jest fakt, że Polska obok NRD, RFN i Czechosłowacji - biorąc pod uwagę wielkość emisji - znajduje się w strefie zagrożenia lasów iglastych i zdrowia ludzkiego*.

Znajomość wielkości emisji poszczególnych związków nie wystarcza do postawienia diagnozy odnośnie do skali zagrożenia środowiska. Do postawienia tej

* wartość progowa dla lasu iglastego wynosi 7,5 t/r./km², co odpowiada średniemu stężeniu 20 µg m⁻³; analogicznie dla zdrowia ludzkiego 20 t/r./km² i 60 µg m⁻³.

diagnozy potrzebna jest znajomość stężeń zanieczyszczeń w powietrzu w strefie zamieszkałej przez ludzi i zwierzęta oraz w środowisku wzrostu roślin (tzw. imisja). Jak pisze Nowicki [80], np. stężenie SO_2 wywołane emisją 10 g siarki z kominą 20-metrową będzie zbliżone do spowodowanego emisją 1000 g S z kominą o wysokości 80 m. Z tego też względu, podając wartości emisji zanieczyszczeń, należałoby uwzględnić procentowy udział niskich emitorów, np. poniżej 30 m.

Z badań przeprowadzonych ujednoliconą metodyką na obszarze północnej i północno-zachodniej części Europy [de Barry i Junge, 1963, za 100] wynika, że średnie roczne stężenie SO_2 w powietrzu w latach 1954-1959 wahały się od $1,5\text{--}2 \mu\text{g S m}^{-3}$ (Islandia, północna Szwecja i Norwegia) do $15\text{--}20 \mu\text{g S m}^{-3}$ nad uprzemysłowioną częścią Anglii. W okresie zimowym stężenia te były ponad 50% wyższe, co jest ogólną prawidłowością. Ronicke i Klockow [za 100] podają średnioroczne stężenia SO_2 dla RFN w okresie 1967-1972. Kształtują się one od kilku do $80 \mu\text{g S}^{-3}$ w zależności od rejonu. W rejonach silnie uprzemysłowionych imisja wynosiła $70\text{--}80 \mu\text{g S m}^{-3}$. Obecnie w RFN, NRD i Czechosłowacji [128] górne stężenia dwutlenku siarki osiągają wartości od 100 do $200 \mu\text{g S m}^{-3}$.

W Polsce na przestrzeni ostatnich lat występuje niemal dwukrotnie wyższe tempo nasilenia emisji SO_2 w porównaniu z innymi krajami. Wszystkie dotychczas wykonane prognozy [65] zgodnie zakładają dalszy wzrost emisji tego gazu.

Tabela 2. Emisja zanieczyszczeń gazowych (w tys. ton)
[wg GUS, 1987]

Rok	1975	1980	1985	1986	1987
Zanieczyszczenia gazowe ogółem*	3039	5135	4932	5323	5399
w tym:					
SO_2	2081	2755	2652	2824	2903
NO_3	-	187	670	756	790
Gazy zatrzymane w urządzeniach do produkcji - %	11,1	11,4	12,7	11,3	12,4

* według GUS dane o emisji gazów obejmują: SO_2 , CO, NO_x , H_2S , CS_2 , H_2SO_4 , Cl_2 , węglowodory, nie obejmują CO_2 .

W tabeli 2 przedstawiono wielkość emisji gazowych - według danych GUS-u w latach 1985-1987. Dla porównania zamieszczono również lata 1975 i 1980. Tabela pokazuje obraz wzrostu emitowanych zanieczyszczeń gazowych z wyjątkiem

okresu pomiędzy rokiem 1980 i 1985, w którym nastąpiło zahamowanie emisji. Związane to było ze spadkiem produkcji i zmniejszeniem wydobycia węgla o przeszło 2 mln ton, tj. o około 77,5%, a SO_2 o 822 tys. ton, tj. o 71,5%. Niepokojący jest również kilkakrotny wzrost emisji tlenków azotu. Jak wynika z tabeli 2, jego ilości emitowane w 1987 r. są ponad 4-krotnie wyższe w stosunku do ilości emitowanych w roku 1980. Uwzględniając bardzo wysokie tempo wzrostu tlenków azotu i współczynnik toksyczności, wynoszący dla tych związków 2,9, należy je uważać - obok SO_2 - za podstawowe zagrożenie dla środowiska.

Należy zaznaczyć, że informacje podawane przez GUS nie oddają faktycznego obrazu sytuacji. GUS operuje danymi niepełnymi i zaniżonymi, albowiem w swych obliczeniach uwzględnia tylko emisję zorganizowaną, pochodzącą wyłącznie z procesów technologicznych około 1300 zakładów, tzw. uciążliwych dla otoczenia. Ponadto powinno się pamiętać, że zakłady ujęte w ewidencji GUS-u nierzadko mogą zaniżać dane, ponieważ są na ich podstawie obciążane karą za przekroczenie norm. Dane te nie obejmują dużej ilości mniejszych zakładów, palenisk domowych oraz spalin wydzielanych przez pojazdy mechaniczne.

W związku z wieloma mankamentami, jakimi są obciążone dane GUS-u, w różnych ośrodkach kraju sporządza się niezależne szacunki dla emisji gazów, a głównie dla SO_2 . Juda wraz z zespołem [za 65] opracował na podstawie bilansu paliw ocenę emisji SO_2 . Autorzy uważają, że roczna emisja tego gazu w Polsce kształtuje się obecnie na poziomie 4,5 mln ton.

Resort energetyki, opierając się również głównie na bilansie paliw, określa emisję SO_2 na około 5,2 mln ton rocznie [za 65]. Dla ścisłości należy dodać, że metody oparte na bilansie paliw nie obejmują zanieczyszczeń, emitowanych przez przemysł chemiczny i transport samochodowy.

Z danych cytowanych przez Wojciechowskiego [125] wynika, że Polska zajmuje drugie miejsce w Europie, produkując rocznie (dane za rok 1985) 4,3 mln ton SO_2 i ustępuje tylko ZSRR (ok. 11 mln ton SO_2 w samej części europejskiej). Natomiast takie potęgi przemysłowe jak RFN czy Szwecja, wyemitowały odpowiednio 2,4 mln ton i 270 tys. ton. W ciągu 1985 r. na obszarze naszego kraju opadło 2,8 mln ton SO_2 , co przy równomiernym rozkładzie daje około 90 kg S ha^{-1} lub 140 kg H_2SO_4 . Przyjmując wielkość emisji SO_2 , liczoną na podstawie bilansu paliw, w 1980 r. wyniosła ona w Polsce 13,0 t / r / km^{-2} , gdy w tym okresie średnia w Europie kształtowała się na poziomie 2,3 t / r / km^{-2} . Według prognoz emisja SO_2 w 2000 r. może osiągnąć wartość 9 mln ton. Jeżeli przyjęlibyśmy wariant pośredni, mówiący o 6,5 mln ton SO_2 , oznacza to również katastrofalne pogorszenie się stanu środowiska. Zgodnie z polską normą [za 77], emitowana ilość SO_2 w skali kraju nie powinna przekraczać w stosunku rocznym 3,5 mln ton.

Stężenia SO_2 w powietrzu wahają się od ilości śladowych do kilku $\text{mg SO}_2 \text{ m}^{-3}$ powietrza [55, 85, 89]. Dopuszczalne wartości stężeń dwutlenku siarki i

Tabela 3. Dopuszczalne stężenia dwutlenku siarki i tlenków azotu w powietrzu atmosferycznym, obowiązujące w Polsce [za 67]

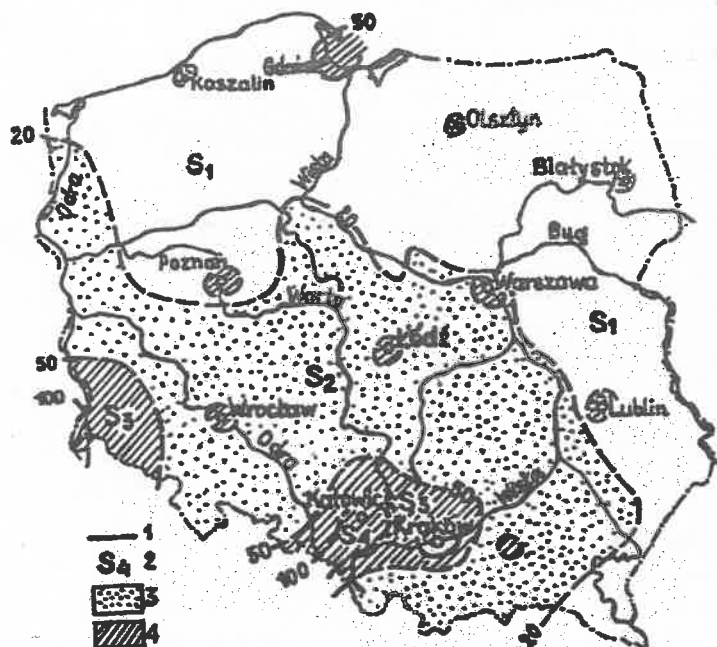
	Stężenia mg m^{-3}		
	30 min. o 30	średniodobowe o 24	średnioroczne o 1
Dwutlenek siarki			
Obszary do 1990 Chronione od 1991	0,90 0,60	0,35 0,20	0,064 0,032
Obszary specjalnie chronione	0,25	0,075	0,011
Tlenki azotu (w przeliczeniu na N_2O_5)			
Obszary do 1985 Chronione od 1986	0,60 0,50	0,20 0,15	0,032 0,022
Obszary specjalnie chronione	0,15	0,05	0,0079



Rys. 2. Rozkład średnich rocznych stężeń dwutlenku siarki (mg m^{-3}). Mapa prognostyczna na 1990 r., [Juda i współpr., za 15]

tlenków azotu w powietrzu atmosferycznym, obowiązujące w Polsce, przedstawiono w tabeli 3. Normy te, pomimo tego, że są stosunkowo tolerancyjne, są często przekraczane. Wiąże się to ze znaczną koncentracją zakładów przemysłowych w niektórych regionach kraju.

Na rysunku 2 zamieszczono mapę prognostyczną dla Polski na rok 1990, przedstawiającą roczne stężenie SO_2 ($\mu\text{g m}^{-3}$). Mapę tę opracował zespół Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem Judy [za 15] na podstawie danych resortu energetyki. Prognozy sprzed 10-ciu lat okazały się bardzo trafne i naniezione wartości z wyjątkiem Pojezierza Pomorskiego i Mazurskiego - już teraz można uznać za aktualnie występujące w kraju.



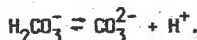
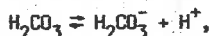
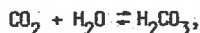
Rys. 3. Strefy zagrożeń środowiska przyrodniczego w 1990 r. wg izolinii średnich stężeń SO_2 w powietrzu (mg m^{-3}) wg danych BIGLEB, [za 65] 1 - izolinia stężenia SO_2 w mg m^{-3} ; 2 - strefy zagrożeń: S1 - strefa względnie małych zagrożeń; S2 - strefa względnie dużych zagrożeń, S3 - strefa dużych zagrożeń, S4 - strefa bardzo dużych zagrożeń; 3 - obszar zagrożenia szaty leśnej; 4 - obszar zagrożenia zdrowia ludzkiego

Podobna prognoza na 1990 r. została opracowana przez PTGleb w ramach programu Bigleb (mapa - rys. 3). Z mapy tej również wynika powiększanie się powierzchni kraju, na której występują zagrożenia dla roślin i zdrowia człowieka.

1.3. Właściwości i zasięg kwaśnych opadów w Europie i w Polsce

Po raz pierwszy pojęcie kwaśnego deszczu wprowadził w 1972 r. Robert Angus Smith, opisując naturalny opad, który spadł nad uprzemysłowionym Manchesterem [za 87, za 124].

W warunkach naturalnych, gdy atmosfera nie zawiera zanieczyszczeń ze źródeł antropogenicznych, naturalne obniżenie pH opadów powoduje CO_2 , zawarty w powietrzu atmosferycznym:



Przy średniej zawartości CO_2 w powietrzu stężenie jonów wodorowych w opadzie wynosi $2,44 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Daje to pH równe 5,6. Odpowiednie obliczenia [za 124] przedstawiają się następująco:

$$K_H = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = 3,79 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1},$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^{-1}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1},$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_2] \times K_H \times K_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{[\text{H}^+]},$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^2 &= [\text{CO}_2] \times K_H \times K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0,00035 \times 3,79 \cdot 10^{-2} \times 4,5 \times 10^{-7} = \\ &= 5,97 \times 10^{-12} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}, \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = 2,44 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1},$$

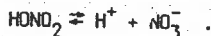
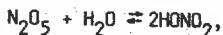
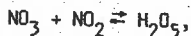
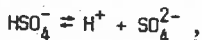
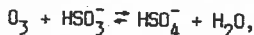
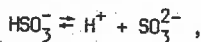
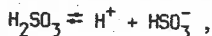
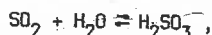
$$\text{pH} = \log [\text{H}^+] = 5,61.$$

Z obliczeń wynika, że opady atmosferyczne nie zanieczyszczone mają pH około 5,6. Na tej podstawie powstała klasyczna definicja kwaśnego deszczu, mianowicie: kwaśny deszcz jest to opad o pH niższym od 5,6. Czynniki wpływające na obniżenie pH są jony H^+ , SO_4^{2-} i NO_3^- . Inni autorzy, jak Overrein i współpr. [za 82] oraz Shriener [za 82] uwzględniają w definicji kwaśnego deszczu również takie substancje gazowe jak: SO_2 , O_3 , NO_x . Autorzy poszerzonej definicji kwaśnych deszczów uważają, że nie sposób jest rozdzielić negatywnych skutków klasycznego kwaśnego deszczu od oddziaływania tzw. opadu suchego.

Utożsamianie wszystkich niekorzystnych objawów z wpływem kwaśnych opadów w ujęciu "węższym" w odniesieniu do ekosystemów lądowych jest dotychczas w wielu wypadkach nieuzasadnione.

Jak już podkreślano wcześniej, głównymi zanieczyszczeniami atmosfery są SO_2 i NO_x . Związki te są zatem zasadniczym tworzywem w powstawaniu kwaśnych opadów.

Procesy tworzenia się kwaśnych opadów przebiegają według następujących reakcji [124]:



Szybkość zachodzących - przedstawionych powyżej - procesów jest uzależniona od wielu czynników [124, 125]. Skład chemiczny kwaśnych opadów jest w konsekwencji na ogół bardzo złożony. Typowy skład kwaśnego deszczu z południowej Szwecji [87] przedstawia się następująco:

Jony	Stężenie (ekw. dm^{-3})
H^+	52
SO_4^{2-}	70
NO_3^-	31
NH_4^+	31
Cl^-	18
Na^+	15
Ca^{2+}	14
Mg^{2+}	8
K^+	3

Oczyszczanie atmosfery z zanieczyszczeń w wyniku opadów atmosferycznych jest powszechnie znane i niekwestionowane. Przeciętny spadek podstawowych zanieczyszczeń po deszczu wynosi w granicach 30-40% pierwotnego zanieczyszczenia [123]. Według Robinsona i Robbinsa [za 100] z opadami atmosferycznymi powraca na powierzchnię ziemi około 80% związków siarki, a tylko 20% osiada na drodze suchej. Z innych badań [87] wynika, że związki azotu i siarki, emitowane do atmosfery, powracają na ziemię w 60-80% w postaci opadów.

Jeżeli przyjmiemy, że obecnie w Polsce roczna emisja SO_2 wynosi 4 mln ton, to około 2,8 mln ton SO_2 powraca na ziemię w postaci kwaśnych opadów. Po przeliczeniu tej ilości na kwas siarkowy daje to wartość 4340 tys. ton H_2SO_4 , co przy równomiernym opadzie stanowiłoby $140 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ ha}^{-1}$.

Według Simpsona, Goettle'a oraz Randalla i współpr. [za 27], zanieczyszczenia atmosferyczne są wymywane podczas pierwszych stadiów deszczu. Ładunek skażeń zatem, dostających się na powierzchnię ziemi, jest niezależny od wielkości i intensywności opadów, ale zależny od ich częstotliwości.

Rozszerzenie się strefy oddziaływania kwaśnych opadów nastąpiło wraz z rozpowszechnianiem się budowy wysokich emitorów. W USA zasięg kwaśnych deszczów rozciąga się na 40% terytorium. Deszcze spadające we wschodniej części kraju mają pH 4,0-4,3, a na zachodzie 4,4-5,0 [10].

W Europie skupiska znacznego zakwaszenia opadów występują w południowej części Norwegii i Szwecji, Danii, Holandii, RFN, NRD, Czechosłowacji i w Polsce. Odczyn wody deszczowej z tych rejonów wynosi średnio pH 4,0-4,3 [68, 87, 88].

W Polsce na około 1/3 powierzchni opady mają pH 4,1, a na ponad połowie - 4,3 [20].

Największy alarm w związku z obniżeniem się pH wód opadowych podnoszą kraje skandynawskie. Z badań Norwegów i Szwedów [87] wynika, że w ciągu ostatnich 20 lat nastąpiło 10-krotne podwyższenie jonów wodorowych w wodzie deszczowej. W niektórych rejonach tych krajów wzrost ten jest nawet 20-30-krotny.

Obok pomiarów kwasowości opadów oznaczano w nich inne składniki, głównie związki siarki i azotu. W latach 1954-1959 w opadach nad północną i zachodnią Europą wartość średnich stężeń $S-SO_4$ mieściła się w granicach $0,5-2 \text{ mg S dm}^{-3}$, co daje opad $4-16 \text{ kg S ha}^{-1}$ [za 100]. Stężenie siarczanów w opadach w dużym stopniu skorelowane jest z tempem wzrostu emisji SO_2 . Z dalszych badań [87] wynika, że średni wzrost stężeń $S-SO_4$ w opadach wynosi około 2% w stosunku rocznym.

Zmiany stężeń siarczanów i azotanów w latach 1955-1979 w opadach z południowej Szwecji [za 87] przedstawiają się następująco:

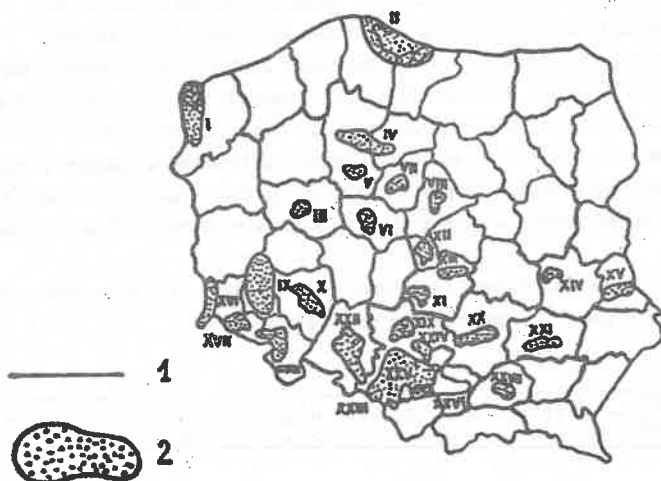
Lata w. ekw dm^{-3}	1955-1959	1960-1964	1965-1969	1970-1974	1975-1979
SO_4^{2-}	55	90	90	90	85
NO_3^-	15	20	25	35	40

Badania składu chemicznego wód opadowych w Polsce w latach 1964-1967 prowadził Chojnacki [18]. W latach 1966-1967 autor oznaczał w tych opadach siarczany. Stężenia oznaczanych jonów siarczanowych wynosiły od $1-2 \text{ mg S dm}^{-3}$ na terenach rolniczych w nieuprzemysłowionej części kraju, do $7-11 \text{ mg S dm}^{-3}$ na terenach uprzemysłowionych. Ilość siarki wnoszona z opadami wynosiła odpowiednio od $10-15$ do $50-80 \text{ kg S ha}^{-1}$.

1.4. Transgraniczne przechodzenie zanieczyszczeń

W związku z postępującą degradacją środowiska w Polsce wyznaczono 27 obszarów zagrożenia ekologicznego (rys. 4). Obejmują one $10,3\%$ powierzchni kraju i żyje w nich około $12,5 \text{ mln}$ ludzi. Na tym terenie wytwarza się 84% emisji gazowych [57]. Obok tego wyznaczono 15 obszarów o zachwianej równowadze przyrodniczej i 23 uzdrowiska zagrożone utratą walorów leczniczych.

W obrębie obszarów ekologicznego zagrożenia wyodrębniono tereny, uznane za rejony klęski ekologicznej. Do nich należą: obszar GOP-u, krakowskie, legnicko-głogowskie, rybnickie oraz Gdańsk ze względu na stan Zatoki Gdańskiej. W rejonach tych występują stężenia SO_2 , przewyższające $60 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, czyli stężenia groźne dla zdrowia ludzi [57].



Rys. 4. Obszary ekologicznego zagrożenia w Polsce, [Kassenberg, 1986] 1 - granice województw; 2 - obszary ekologicznego zagrożenia

Tak wielce niekorzystna sytuacja naszego kraju powodowana jest również transgranicznym przechodzeniem zanieczyszczeń powietrza - w tym głównie SO_2 . W związku z przewagą w Europie wiatrów południowo-zachodnich zanieczyszczenia przenoszone są przede wszystkim w kierunku północno-wschodnim. Białobok [11] podaje, że w 1978 r. do naszego kraju napłynęło z NRD 360 tys. ton S, a z Czechosłowacji 196 tys. ton S. Autor szacuje, że z własnych źródeł osiada w PRL 42% siarki, z obcych 52%, a z nieustalonych 6%. Patalas [86] uważa, że obecnie na terytorium Polski opada rocznie około 350 tys. ton siarki więcej aniżeli wynosi wielkość krajowej emisji. Natomiast z wartości podanych przez Hryniewicz [20] wynika, że miesięczna emisja SO_2 w kraju jest większa o 25,6 tys. ton S niż zatrzymana ilość na naszym terytorium.

Poniżej przytaczamy za opracowaniem szwedzkim [87] wartości emisji siarki i ilości zatrzymanych na własnych terytoriach dla niektórych krajów europejskich.

	Emisja S (t r^{-1})	Ilość zatrzymana na terenie kraju (t r^{-1})
NRD	2000000	1158000
RFN	1815000	1158000

Węgry	750000	467000
Włochy	2200000	1132000
ZSRR	8100000	6901000
Norwegia	75000	255000
Szwecja	275000	472000
Polska	2150000	1330000

Z opracowania tego wynika również, że opad siarki w Polsce jest niższy od emisji własnej. Jak widać, rozbieżności w pracach różnych autorów są znaczne. W związku z tym, że ochrona powietrza przed zanieczyszczeniami stała się obecnie problemem międzynarodowym, ujednolicenie metodyki badawczej w tym zakresie staje się wręcz koniecznością.

2. ODDZIAŁYWANIE KWAŚNYCH DESZCZÓW NA STAN I RÓŻNÓJ RÓŻNYCH EKOSYSTEMÓW

2.1. Ekosystemy leśne

2.1.1. Zagrożenie lasów w Europie i w Polsce

W ostatnim okresie szkody, odnotowane w lasach, wiążą się z gazowymi zanieczyszczeniami powietrza i z kwaśnymi deszczami rozprzestrzeniającymi się w centralnej oraz północnej Europie. Na początku lat 70-tych szacowano powierzchnię lasów szpilkowych w Europie, objętych ujemnym oddziaływaniem zanieczyszczeń powietrza, na ponad 300000 ha [41]. Obecnie, jak podaje Postel [92], blisko 20 mln ha lasów europejskich wykazuje widoczne objawy skażeń jako następstwo zanieczyszczenia atmosfery. Stanowi to około 14% całkowitej powierzchni leśnej w Europie. W ośmiu krajach, w tym w Polsce, RFN i Czechosłowacji, stwierdza się uszkodzenia na powierzchniach obejmujących 25-50% całkowitego zalesienia.

Szacunki sporządzone w poszczególnych krajach często nie ujawniają poważnych uszkodzeń występujących w rejonach silnie uprzemysłowionych. I tak np. w Szwecji powierzchnia zagrożonych lasów kształtuje się na poziomie 4%, ale z obliczeń wynika, że około 20% uszkodzonych drzewostanów znajduje się na południu kraju [87].

W 1984 r. Francuska Służba Leśna zaobserwowała na terenie Alzacji i Lotaryngii zółknięcie ponad 30% drzew, w tym 10% charakteryzowało się bardzo znacznymi uszkodzeniami [za 92].

Poważne szkody stwierdza się w regionach alpejskich Austrii, Francji, Włoch, Szwajcarii i RFN. W sporządzonych w 1985 r. raportach przedstawiono, że w RFN roczny przyrost drewna - po wieloletniej tendencji rosnącej - zaczął maleć. Rozmiary szkód w lasach w poszczególnych krajach związkowych RFN obrazuje tabela 4. Dzięki niej widać, że tylko w Bawarii i Badenii-Wirtembergii odnoto-

Tabela 4. Rozmiar szkód w lasach w poszczególnych krajach związkowych RFN
(w % pow. lasów) [Ulrich 1989, 114]

Region	1985 r.	1988 r.
Schleswig-Holstein	34,5	48,4
Dolna Saksonia	36,0	42,6
Północna Nadrenia-Westfalia	36,8	39,3
Hesja	46,6	55,3
Nadrenia-Palatynat	46,3	50,0
Badenia-Wirtembergia	66,1	58,8
Bawaria	60,6	57,4
Zagłębie Saary	37,9	51,6
RFN ogółem	45,6	50,4

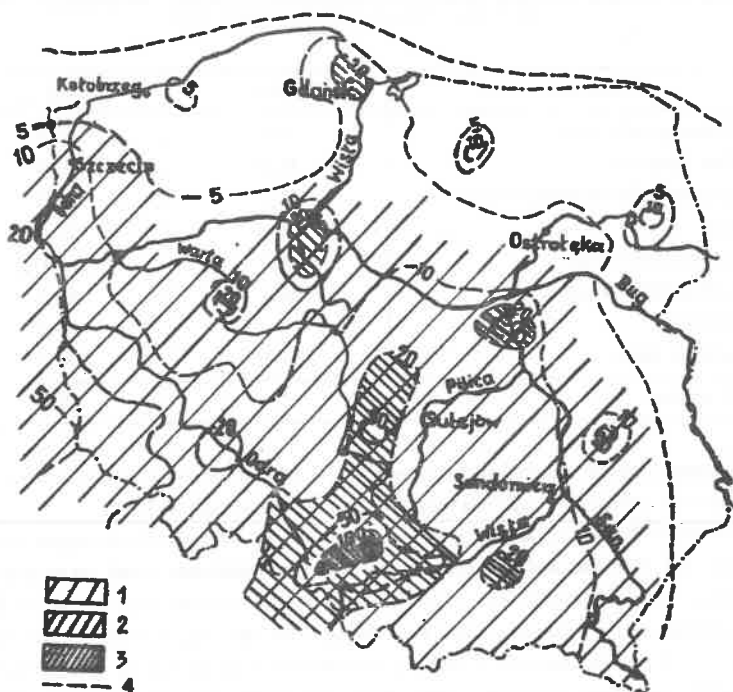
wano zmniejszenie zniszczonej powierzchni w 1988 r. w stosunku do 1985 r. Na pozostałym obszarze kraju nastąpił w tym okresie wzrost o 3-14%.

Lasy w Polsce zajmują obecnie 8,6 mln ha, co stanowi 27,6% powierzchni kraju. Ich stan zdrowotny podobnie jak w innych państwach budzi największy niepokój. Według danych GUS-u* [81], powierzchnia uszkodzonych lasów na skutek emisji pyłów i gazów w 1967 r. wynosiła 180 tys. ha, w 1978 r. już 702 tys. ha. Kryteria, zgodnie z którymi dokonywana jest ta ocena, oparte są na objawach uszkodzeń, głównie igieł. Jeśli przyjmiemy inne kryteria, to obecnie należałoby szacować wielkość uszkodzeń na ponad 50% powierzchni lasów [65, 86]. Jak wynika z mapy (rys. 5), już w 1978 r. stężenie SO_2 w powietrzu było wyższe na ponad połowie powierzchni kraju od rzeczywistych wartości granicznych, szkodliwych dla lasu (średniorocznie $20 \mu\text{g m}^{-3}$). Według prognoz, w 1990 r. przekroczenia wartości granicznych stężeń obejmą obszar niemal całego kraju (mapa - rys. 2).

Przekraczanie dopuszczalnych stężeń SO_2 prowadzi do ginięcia lasów. Proces ten już teraz zachodzi na terenie GOP-u, w Zachodnich Sudetach i lokalnie w innych regionach kraju. Zniszczeniu uległy Góry Izerskie, w najbliższych latach grozi to Kotlinie Kłodzkiej, Beskidowi Śląskiemu i Żywieckiemu. Zagrożone są Gorce i Tatry. Nawet w Bieszczadach - będących z dala od większych źródeł emisji - występują partie drzew z objawami, spowodowanymi przez zanieczyszczenia powietrza [16, 30, 52, 65, 74, 91].

Według danych Instytutu Badawczego Leśnictwa, około 66% powierzchni lasów zajmują drzewostany chore lub trwale zagrożone przez czynniki biotyczne,

* dane dotyczą wyłącznie lasów państwowych.



Rys. 5. Strumień związków siarki z wszystkich źródeł emisji SO₂ w Polsce w 1978 r. w t km⁻² r⁻¹ [Juda i współpr., za 65] 1 - średnie roczne stężenie SO₂, przekraczające 20 µg m⁻³; 2 - średnie roczne stężenie SO₂, przekraczające 60 µg m⁻³; 3 - średnie roczne stężenie SO₂, przekraczające 300 µg m⁻³; 4 - strumień związków siarki, docierającej do podłoża w t km⁻² r⁻¹

abiotyczne i antropogeniczne [za 9]. Z analizy planów społeczno-gospodarczego rozwoju kraju na lata 1986-1990 wynika, że co najmniej do 2000 r. będzie rosła emisja SO₂. Jeżeli tempo wzrostu emisji tego gazu utrzyma się na dotychczasowym poziomie, to Polsce grozi zniszczenie około 1/3 lasów, co byłoby wielką katastrofą ekologiczną [65].

2.1.2. Zakres uszkodzeń i mechanizm ich powstawania

Drzewa - w szczególności iglaste - są bardzo podatne na zanieczyszczenia powietrza. Wiąże się to z ich długim okresem życia, a w konsekwencji z długoletnim narażeniem na zanieczyszczenia gazowe i kwaśne deszcze.

Organy asymilacyjne drzew szpilkowych poddawane są fumigacji przez okres 2-4 lat [74, 87, 128].

Pierwszymi objawami toksycznego oddziaływania kwaśnych opadów i substancji gazowych są zaburzenia w transpiracji i oddychaniu przy jednoczesnym obniżeniu natężenia fotosyntezy [88, 122, 128]. Drzewa wtedy stają się bardziej podatne na choroby i szkodniki. W końcowym efekcie zmniejsza się roczny przyrost biomasy. Uszkodzenia tego typu nazywa się w literaturze niewidocznymi lub fizjologicznymi [108]. Według oceny specjalistów [9] tzw. fizjologiczne osłabienie drzew obejmuje w kraju połowę powierzchni leśnej.

Na skutek długotrwałego oddziaływania SO_2 o wyższym stężeniu i kwaśnych opadów o pH poniżej 4,5 - na drzewach pojawiają się uszkodzenia chroniczne [108]. Na szpilkach występują chlorozy oraz drobne plamki koloru białawego lub czerwono-brązowego. Pierwsze wyraźne oznaki uszkodzeń tzw. "nowego typu" spostrzeżono w RFN [69, 111] w połowie lat 80-tych. Uszkodzenia te różniły się od znanych dotychczas, powodowanych przez grzyby, owady bądź czynniki abiotyczne. W pierwszej kolejności chorowały drzewa rosnące na stanowiskach eksponowanych, tj. na wierzchołkach wzgórz, skłonach, skrajach lasu. Główne zauważone objawy, to: żółknięcie igieł, plamki nekrotyczne brązowo-białe, przyspieszone opadanie igieł, a w następstwie więdnienie koron. Drzewa przybierały zgaszoną, burą barwę. Podobne objawy zauważono w 1983 r. w południowej i środkowej Szwecji [87], we wschodnich stanach USA [za 71, 128] i w niektórych regionach Kanady [88].

Negatywny wpływ kwaśnych opadów na środowisko roślinne wiąże się przede wszystkim z występowaniem tzw. uszkodzeń pośrednich [13, 50, 58, 114, 118]. Wywołują one niekorzystne zmiany w środowisku glebowym, głównie silne chemiczne zakwaszenie gleby. Obniżenie pH pociąga za sobą:

- a) zwiększenie rozpuszczalności soli wapnia, magnezu i potasu - w konsekwencji zwiększone ich wymycie;
- b) zmiany w mikroflorze glebowej, wpływające na zakłócenia naturalnego obiegu pierwiastków;
- c) uwalnianie w środowisku kwaśnym nadmiernych ilości toksycznych jonów, głównie glinu.

Ostry niedobór lub duży nadmiar składników, potrzebnych do właściwego rozwoju roślin to powszechnie występująca forma degradacji środowiska glebowego i roślinnego w Polsce. Nasila się ona przede wszystkim i najbardziej zagraża glebom lekkim, o niewielkim kompleksie sorpcyjnym [99]. Kwaśny odczyn, wyrażony wielkością pH, nie daje całkowitego obrazu stopnia degradacji gleby wskutek jej zakwaszenia. Pełny obraz tego stanu odzwierciedla wysycenie kompleksu sorpcyjnego jonami wodoru. Według Siuty [99] 25-40%-owy udział jonów H^+ w kompleksie sorpcyjnym informuje o bardzo słabej, a ponad 85%-owy o bardzo silnej degradacji gleby.

Ulrich [114] podaje, że na glebach kwaśnych pobór magnezu przez świerki jest znacznie utrudniony, gdy stosunek magnezu do glinu w roztworze glebowym jest mniejszy niż 0,2-0,3. Zależność tę potwierdzono w kilku okręgach RFN. Długoletnie obserwacje i pomiary pozwoliły przyjąć, że żółknięcie i opadanie igieł z drzew jest skutkiem coraz większego zubożenia gleby w magnez oraz zwiększonego stężenia glinu. Zachwianie relacji pomiędzy jonami Al i Mg (wg Huttermanna i Ulricha [50, 114]) jest następstwem kwaśnych opadów. Uważa się również, że bezpośrednie zagrożenie szpilek drzew przez emisję gazowe (ozon, SO_2) jest dodatkowym czynnikiem stresującym.

Na początku lat 80-tych Amerykanie [za 71] odnotowali obniżenie przyrostu drewna, nie stwierdzając przy tym widocznych objawów uszkodzeń w drzewostanach. Badania wykazały, że analizowane gleby leśne charakteryzują się niedoborami kationów alkalicznych - głównie magnezu - przy jednoczesnym nadmiarze rozpuszczalnego glinu.

Z badań kanadyjskich [88] wynika również, że uszkodzenia, występujące na cukrowych klonach, należy wiązać z zachwianą równowagą jonową w kompleksie sorpcyjnym.

W doświadczeniach prowadzonych na terenie RFN [58] stosowanie symulowanych opadów o pH 2,7-2,4 w drzewostanach świerkowych wpłynęło znacznie na wzrost kwasowości gleby. Odnotowano także obniżenie się fosforu przyswajalnego w glebie oraz potasu, magnezu i wapnia w masie roślin. Spadek procentowej zawartości jonów alkalicznych nastąpił na skutek znacznego ich wymycia z kompleksu sorpcyjnego gleby.

Szkody w lasach, spowodowane w ostatnim okresie, nie sprowadzają się wyłącznie do żółknięcia ich organów asymilacyjnych [50, 88, 114]. Wywołane są one również utratą igieł i pędów. Nie można tego tłumaczyć naturalnym starzeniem się drzew, gdyż zjawisko to występuje także u stosunkowo młodych drzew. Prawdopodobna jest hipoteza, że przerzedzenie się koron drzew dokonuje się w wyniku długotrwałego niewystarczającego zaopatrzenia ich w wodę, co z kolei jest efektem uszkodzenia systemu korzeniowego drzew. Wynikiem licznych pomiarów i obserwacji jest stwierdzenie zaniku drobnych korzeni i zdrewnienie grubszych w górnej warstwie gleby [50, 114]. Degeneracja systemu korzeniowego następuje przypuszczalnie z powodu kwaśnych opadów, które przyczyniają się do wytworzenia niekorzystnego stosunku wapnia do glinu w roztworze glebowym.

W celu poprawy niewłaściwych relacji jonowych w glebach leśnych przeprowadza się ich wapnowanie i nawożenie [60, 83, 87, 92]. Zabieg ten nie zawsze przynosi oczekiwane rezultaty, gdyż przy zbyt dużej dawce wapna następuje w krótkim czasie nadmierny skok pH. Powoduje to zwykle uszkodzenie runa leśnego i zahamowanie rozwoju mikroorganizmów. Z uwagi na różne wyniki nawożenia i wapnowania należy koniecznie - przed stosowaniem nawozów - przeprowadzić dokładną analizę gleby oraz mieć rozeznanie odnośnie do stopnia zagrożenia środowiska.

Lasy są naszym największym narodowym dziedzictwem. Należy zatem znaleźć drogi, które zapewnią zahamowanie procesu ich niszczenia. Powinno się użyć w tym względzie takie środki, które obejmą wszystkie aspekty ekologiczne i ekonomiczne. Działania te trzeba podjąć już teraz, zanim nastąpi całkowite zniszczenie.

2.2. Wody powierzchniowe

Zakwaszenie zbiorników wodnych w największym stopniu uwidoczniło się w niektórych regionach USA i Kanady oraz w krajach skandynawskich, głównie w Szwecji i Norwegii [za 39, 45a, 87, 124]. Z 85000 jezior w Szwecji 18000 ma zakwaszoną wodę - w tym około 4000 znacznie, na skutek czego w jeziorach tych zakłócone są przemiany biologiczne. W 9000 jezior szwedzkich odnotowuje się - w związku z niskim odczynem wody - negatywne objawy u ryb. W porównaniu z okresem 1930-1960 pH jezior na zachodzie Szwecji obniżyło się o 1-2 jednostki. Welburn [124] podaje, że na świecie w ciągu ostatnich 30 lat odczyn wód w jeziorach i rzekach zmniejszał się średnio w stosunku rocznym o 0,007 pH. W

Tabela 5. Wartość pH wód w osiemdziesięciu siedmiu jeziorach w południowej Norwegii w latach 1923-1949 i 1970-1976 [Wright, 1977, za 124]

Odczyn pH	Liczba jezior	
	1923-1949	1970
≥ 4,5	0	2
4,6 - 5,0	3	25
5,1 - 5,5	18	14
5,6 - 6,0	21	17
6,1 - 6,5	11	15
6,6 - 7,0	20	13
7,1 - 7,5	17	9
7,6 - 8,0	3	5
≤ 8,0	7	0

Szwecji i Norwegii natomiast zakwaszenie wody w latach 70-tych rosło średnio o 0,05 jednostki pH na rok. W tabeli 5 przedstawiono wartości pH wód w 87 jeziorach w południowej Norwegii w latach 1923-1949 i 1970-1976. Dane zamieszczone w tej tabeli wskazują na znaczne podwyższenie kwasowości wód w jeziorach norweskich w ostatnich kilkudziesięciu latach. Autor podkreśla, że jest to typowe zjawisko dla wielu krajów europejskich. Potwierdzają to badania naszych sąsiadów - NRD i Czechosłowacji. W części analizowanych wód jezior i rzek

tych krajów ustalono odczyn w granicach 3,9-4,5 pH [za 87]. Podobnie w USA, w stanie Nowy Jork, pH wody w połowie jezior górskich jest niższe od 5 jednostek [39].

W Polsce stan czystości rzek i jezior w ostatnim okresie uległ znacznemu pogorszeniu. Według danych GUS-u [81] w 1986 r. - biorąc za podstawę kryterium fizykochemiczne - 41,3% naszych rzek posiadało wodę nadmiernie zanieczyszczoną, poza wszelką klasyfikacją. W wielu przypadkach o wyniku klasyfikacji decydowało przekroczenie normy odczynu.

Znacznie gorzej przedstawia się sytuacja przy zastosowaniu kryterium biologicznego. Biorąc pod uwagę ten aspekt, wody nadmiernie zanieczyszczone stanowiły w badanym roku aż 78,8%. W najniższej - III klasie czystości znalazło się 18,4% rzek, udział rzek zaś w I i II klasie stanowił łącznie zaledwie 2,8%. Z kolei na 36 analizowanych jezior w latach 1984-1986, aż 19 z nich było poza klasyfikacją, 9 - w III klasie czystości, 6 - w II i tylko 1 zakwalifikowano do klasy I. Przyczyny tego stanu są wielorakie, z których podstawowa to brak oczyszczalni. W konsekwencji do rzek i jezior w znacznej części odprowadza się ścieki nieoczyszczone.

Znaczący udział w obniżeniu pH wód jezior i rzek przypisuje się zanieczyszczeniu atmosfery. W największym stopniu wpływa na ten proces nadmiar nieznutralizowanego kwasu siarkowego, zawartego w kwaśnych opadach. Overrein i współpracownicy [za 68] ustalili zależność pomiędzy stężeniem jonów siarczanowych w opadach oraz wodzie jezior:

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{jez.}} = 1,86 [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{op.}} - 19.$$

Stężenie siarczanów w wodzie oddziałuje na zawartość w niej jonów wodorowych zgodnie z równaniami:

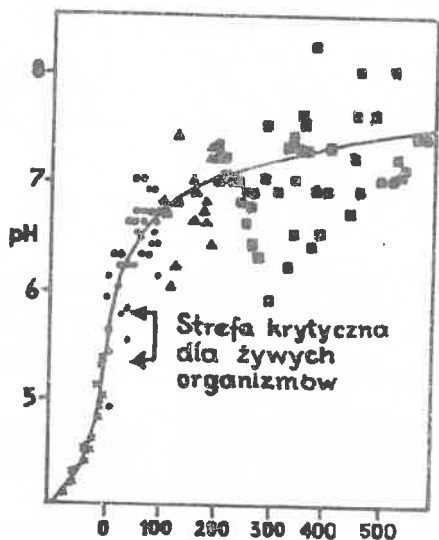
$$[\text{H}^+] = 0,225 [\text{SO}_4^{2-}]^x + 4,67,$$

$$\text{lub } \Delta \text{H}^+ = 0,392 \Delta [\text{SO}_4^{2-}]^x + 1,44,$$

x - całkowite stężenie siarczanów pomniejszone o SO_4^{2-} pochodzenia morskiego.

Obok kwasów, pochodzących z kwaśnych opadów o odczynie wód w dużym stopniu decyduje skład chemiczny podłoża. Największe zmiany pH w stosunkowo krótkim czasie występują przede wszystkim w jeziorach o podłożu granitowym. Podłoża te są pozbawione soli pierwiastków alkalicznych i nie posiadają sprawnie działających systemów buforowych [87]. Stężenie jonów w wodzie, w tym wodorowego, zmienia się znacznie w czasie. Największe zakwaszenie wód występuje wiosną, gdy topnieją śniegi. Powoduje to spływ dużych ilości wód roztopowych, nierzadko o odczynie 3,0-3,5 pH. Mamy wtedy do czynienia z tzw. szokiem pH.

Najważniejszym składnikiem neutralizującym w jeziorach i rzekach są kwaśne węglany. W wodach o odczynie poniżej 5,4 pH związki te niemal nie występują [124]. W następstwie zakwaszenia wód - podobnie jak w przypadku gleb



Alkaliczność ($\text{me} \cdot \text{L}^{-1}$)

Rys. 6. Relacje pomiędzy pH a zawartością jonów alkalicznych w różnych typach jezior [Courtesy of Drs. Sutcliffe and Carrick and the Freshwater Biological Association, za 124]

w wyniku czego zostało zakłócone życie mikrobiologiczne w jeziorach. Zalecono obniżyć dawki środków neutralizujących i stosować wapno o spowolnionym działaniu - w formie węglanów [129]. Przy ustalaniu dawek nawozów do wapnowania wód należałoby uwzględnić:

- skład chemiczny podłoża;
- wyniki oznaczeń fizykochemii i mikrobiologii wody;
- skład chemiczny opadów atmosferycznych w danym regionie.

Zalecanie w tym przypadku uniwersalizmu w zakresie wysokości dawek nawozów nie przyniesie oczekiwanych efektów, a w wielu wypadkach może spowodować negatywne skutki.

- następuje proces przechodzenia substancji toksycznych w formy aktywne. Dotyczy to głównie jonów glinu, niezwykle szkodliwych dla ryb i innych organizmów wodnych [39, 64, 87, 124]. Krytyczną strefę dla żywych organizmów określono w zakresie 5,7-5,2 pH (rys. 6). Jest ona dla wielu organizmów wodnych granicą przeżycia.

W celu podwyższenia pH wód prowadzi się badania nad ich wapnowaniem. Według badań szwedzkich [za 124], trzeba około 5 g wapna w formie tlenkowej na 1 m³ wody, by podnieść pH wody z 4,5 do 6,5. W przypadku słabiej rozpuszczalnych związków, jak wapniak lub dolomit, do utrzymania pH w granicach 6,5 należy wnosić 10 g m⁻³ wody. Dotychczasowe wapnowanie, stosowane jako odtrutka na kwaśne opady, oceniono krytycznie. Nadmierne dawki wapna spowodowały zbyt szybkie zmiany odczynu wód,

2.3. Ekosystemy rolnicze

2.3.1. Oddziaływanie zanieczyszczeń gazowych na rośliny

Jak już sygnalizowano w rozdziale 1.1, szkodliwy wpływ gazowych zanieczyszczeń atmosfery (SO_2 , NO_x) na rośliny jest znany od dawna i był przedmiotem wielu publikacji.

Szkodliwość SO_2 dla roślin zależy od wielu czynników, które można podzielić na:

a) zewnętrzne bezpośrednio: stopień skażenia powietrza dwutlenkiem siarki, czasokresy i częstotliwość występowania gazu, obecność innych zanieczyszczeń w atmosferze;

b) zewnętrzne pośrednio: rodzaj gleby, jej właściwości fizykochemiczne i zasobność w składniki pokarmowe, nasłonecznienie roślin i wilgotność środowiska;

c) wewnętrzne: gatunkowe, odmianowe oraz wynikające z fazy rozwojowej roślin [7, 8, 31, 121, 127, 130].

Przy niekorzystnym układzie czynników zewnętrznych pośrednich (wysoka wilgotność, duże nasłonecznienie, gleba piaszczysta, uboga w składniki pokarmowe) szkodliwie oddziałują na wzrost roślin już stężenia w granicach $0,02\text{--}0,1 \text{ mg SO}_2 \text{ m}^{-3}$ powietrza.

Wieloletnie badania, prowadzone w kraju i za granicą, pozwoliły rozróżnić trzy grupy roślin uprawnych, odznaczających się różną tolerancją na SO_2 :

- bardzo wrażliwe: lucerna, koniczyna, gryka, gorczyca;
- średnio wrażliwe: zbożowe (jęczmień, owies);
- mało wrażliwe: ziemniaki, rzepak, kukurydza [31, 54, 121, 127].

Mechanizm toksycznego oddziaływania dwutlenku siarki na rośliny, a zwłaszcza ich metaboliczną odporność - nie są jeszcze w pełni wyjaśnione. W mechanizmie tym pewne znaczenie przypisuje się zdolności utrzymania właściwej równowagi jonowej i pH w tkankach. Dwutlenek siarki powoduje zmniejszenie pojemności buforowej soku komórkowego, co wywołuje spadek wartości pH. Odporność roślin w tym względzie polega na wzmożonej akumulacji putrescyny. Związek ten, mając charakter alkaliczny, wywiera regulujący wpływ na utrzymanie równowagi jonowej i odczynu. Jednakże putrescyna w wyższych koncentracjach oddziałuje na rośliny również toksycznie, wywołując podobne nekrozy jak SO_2 [51, 93].

Jak wykazują badania, ujemne działanie SO_2 na rośliny można w pewnym stopniu osłabić przez odpowiednie nawożenie mineralne [22, 46, 54, 79, 130]. W Katedrze Chemii Rolnej Akademii Rolniczej w Lublinie prowadzono wieloletnie prace nad możliwością zwiększenia odporności roślin na oddziaływanie dwutlenku siarki przez zastosowanie odpowiedniej formy azotu [25, 79] i dawki potasu

[54]. Reakcja roślin na SO_2 przy użyciu różnych form nawozów azotowych wskazuje, że czynnik ten w doświadczeniu z jęczmieniem istotnie łagodził ujemny wpływ tego gazu. W serii, w której rośliny otrzymywały azot w postaci mocznika, nie stwierdzono ujemnego wpływu dwutlenku siarki na plon ziarna i słomy tej rośliny.

W doświadczeniach z zastosowaniem źródnicowanych dawek potasu lepsze zaopatrzenie gryki i jęczmienia w ten składnik podwyższało ich odporność na toksyczny wpływ SO_2 .

W świetle tych badań ważnym zagadnieniem wydaje się właściwe podejście do żywienia roślin, wzrastających w zasięgu działania dwutlenku siarki. Jest to tym bardziej istotne, gdy weźmiemy pod uwagę, że większość gleb uprawianych rolniczo, a znajdujących się w zasięgu emisji SO_2 , to gleby lekkie i kwaśne o niskiej zasobności w składniki pokarmowe.

2.3.2. Wpływ kwaśnych opadów na agrosystemy

Wpływ kwaśnych opadów na agrosystemy nie jest jeszcze gruntownie zbadany. Brak jest dokładnych danych - w przeciwieństwie do zbiorowisk leśnych - odnośnie do stopnia zagrożenia upraw rolniczych zanieczyszczeniami powietrza. Niejednoznaczne są również wyniki badań, dotyczących oddziaływania kwaśnych deszczów na plony roślin w rejonach niezbyt zanieczyszczonych [za 87, za 124].

Bezpośrednią konsekwencją kwaśnych opadów jest występowanie uszkodzeń na liściach roślin. Ich ocena na otwartej przestrzeni jest bardzo utrudniona i budzi wiele kontrowersji. Wynika to z jednoczesnego oddziaływania na rośliny zanieczyszczeń gazowych i pyłowych. Aby tego uniknąć, w celach badawczych prowadzi się obserwacje roślin przy zastosowaniu opadów symulowanych o różnym stężeniu i składzie.

Evans [28], biorąc za kryterium stopień widzialnych uszkodzeń liści, za najwrażliwszą grupę roślin uznał zielne dwuliścienne. Do mniej wrażliwych autor zaliczył drzewiaste dwuliścienne, iglaste i jednoliścienne. W innych badaniach [za 124] fasolę, soję i buraki umieszczono w grupie roślin wrażliwych, a rośliny zbożowe zaliczono do mniej podatnych na kwaśne opady.

Amerykanie [za 97] testując 247 gatunków roślin, największe uszkodzenie liści odnotowali u pomidora, tytoniu, słonecznika, bawełny, soi i oierzyny. Obszar i stopień uszkodzeń wystąpił w mniejszym stopniu na liściach pszenicy ozimej, kukurydzy, sałaty, lucerny, kostrzewy łąkowej i koniczyny czerwonej. W literaturze [za 97] spotyka się stwierdzenie, że rozmiary uszkodzeń liści, głównie we wczesnych fazach wzrostu roślin, mogą być dobrym wskaźnikiem zanieczyszczeń atmosfery. Wydaje się, że w pewnym zakresie stężeń wykorzystanie do tego celu diagnostyki liściowej może okazać się bardzo przydatne. Wymaga to

jednak prowadzenia dodatkowych prac w terenie otwartym i ścisłych doświadczeń z użyciem symulowanych opadów.

Stopień uszkodzeń przez kwaśny deszcz zależy w dużej mierze od efektywnej dawki, która jest funkcją stężenia jonów w opadzie i okresu ekspozycji [124]. O obszarze uszkodzenia decyduje czas kontaktu kwaśnych kropli z powierzchnią liścia. Jest on uzależniony od takich czynników, jak: temperatura, wilgotność, siła wiatru, powierzchnia zwilżania i morfologia liścia [za 12, 87, 124]. Obserwacje roślin z zastosowaniem opadów symulowanych pozwoliły sformułować stwierdzenie, że około 90% uszkodzeń, występujących na liściach roślin będących w terenie otwartym w zasięgu zanieczyszczeń, należy przypisać kwaśnym deszczom [za 124]. Wynika to zapewne z wyższej toksyczności kwasu siarkowego dla organizmów żywych w porównaniu do zanieczyszczeń w formie gazowej [67].

O tempie przenikania kwaśnych kropli do wnętrza rośliny decyduje głównie budowa nabłonka (kutykuli). Kwaśne opady powodują uszkodzenia jego woskowej warstwy oraz są przyczyną redukcji pigmentów w liściach [28, 124]. Związki chemiczne, zawarte w deszczach, po przejściu do wnętrza liścia wywierają wpływ na wiele procesów metabolicznych zachodzących w roślinie. W następstwie uszkodzenia warstwy ochronnej liści następuje wymywanie z nich kationów - głównie potasu, magnezu i wapnia. Jednocześnie zwykle zachodzi akumulacja jonów o charakterze kwaśnym. Procesy te mogą mieć wpływ na zachwianie równowagi jonowej w roślinach i na naruszenie układów buforowych soku komórkowego [42, 124]. Jest to jedna z możliwych przyczyn, powodujących w rezultacie redukcję plonów roślin, będących w zasięgu kwaśnych opadów.

Oddziaływanie kwaśnych opadów na kształtowanie się wysokości plonu roślin uprawnych nie jest również dla wielu gatunków i zbiorowisk roślinnych jednoznacznie określone. Pomocne jest tutaj także prowadzenie doświadczeń polowych i wazonowych ze sztucznym zraszaniem roślin.

Evans i Thomson [29] oceniali plony soi deszczowej opadami o pH od 5,6 do 2,7, sporządzonymi za pomocą H_2SO_4 i HN_3 . Po zastosowaniu w trakcie okresu wegetacyjnego 30 deszczowań, opady o pH 4,1; 3,3 i 2,7 spowodowały w obiektach kontrolnych (pH 5,6) obniżkę plonów kolejno o 10,6; 16,8 i 23,9%. W innych doświadczeniach z soją Evans [28] stwierdził w deszczowanych obiektach 20% spadek białka w stosunku do kontroli (pH 5,6). Testowanie fasoli szparagowej i lucerny, przy użyciu opadów o tych samych stężeniach, nie spowodowało istotnych różnic w plonach tych roślin. Ciekawe wyniki [6] uzyskano w doświadczeniach z dwiema odmianami kukurydzy (B 73 x Mo 17 i Pioneer 3377).

W przypadku odmiany B 73 x Mo 17 w dwu obiektach przy pH 3,0 wystąpiła istotna obniżka plonu w stosunku do plonu z obiektu kontrolnego (pH 5,6), wynosząca 5,7%. Najniższy plon odmiany Pioneer 3377 wystąpił natomiast przy za-

stosowaniu opadu o pH 4,2. Potwierdziło to wcześniejsze badanie Lee i współpr. [za 6], którzy najwyższą redukcję plonu kukurydzy odmiany Pioneer 3992 uzyskali przy pH 4,0 (9-14% w stosunku do kontroli). Nie stwierdzono natomiast istotnych różnic w plonach pomiędzy kontrolą a pH 3,5 i 3,0. Autorzy są zgodni, że oddziaływanie kwaśnych opadów na rośliny nie jest w wielu wypadkach wyjaśnione.

Trojano i współpr. [110] wykazali stymulujące działanie kwaśnych opadów na plonowanie rzodkwi. W obiektach kontrolnych (pH 5,6) plon suchej masy korzeni wynosił 1,27 g/rośl., a przy pH 2,8-1,43 g/rośl. Analogiczne wartości dla części nadziemnych wyniosły - 1, 15 i 1,22. Wyniki te wskazują, że kwaśne deszcze mogą powodować niewielkąwyżkę plonu niektórych roślin. Uzależnione jest to od wielu czynników, a przede wszystkim od środowiska glebowego.

W Katedrze Chemii Rolnej AR w Lublinie podjęto badania, mające na celu kompleksową ocenę wpływu kwaśnych opadów na równowagę jonową w układzie gleba-rośliny. Rośliną testową jest kupkówka pospolita, która będzie przez okres kilku lat poddawana symulowanym opadom o pH od 2,2 do 6,0. W badaniach przeanalizuje się również rolę dolomitu jako środka neutralizującego nadmiar jonów o charakterze kwaśnym. Wstępne wyniki prac wskazują, że kwaśne deszcze przy określonych stężeniach jonów, w znacznym stopniu stymulują wzrost kupkówki pospolitej.

Uzyskanie informacji odnośnie do kształtowania się równowagi kationowo-anionowej w glebie i roślinie w ekosystemach trawiastych, będących w zasięgu kwaśnych opadów - przynajmniej częściowo wypełni lukę w piśmiennictwie krajowym i zagranicznym.

3. CHARAKTERYSTYKA WPLYWU KWAŚNYCH DESZCZÓW NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I CHEMICZNE GLEBY

3.1. Oddziaływanie kwaśnych deszczów na procesy glebowe

Zostało wykazane [12], że szkodliwość skażenia gleb kwaśnymi deszczami staje się groźniejsza dla roślin (szczególnie drzew) niż zanieczyszczenia z powietrza, gdyż jest długotrwała i niezwykle trudna do usunięcia.

Badania wpływu kwaśnych deszczy na gleby obejmują: zakwaszanie gleb, rozkład glebowych minerałów ilastych, zmianę mikrobiologicznej aktywności gleb, zmiany przyswajalności składników glebowych, wymywanie zasad wymiennych z gleby, wzrost rozpuszczalności Al i innych fitotoksycznych substancji w glebach. Większość publikacji dotyczy gleb leśnych. Badania wykonywano w warunkach naturalnych i symulowanych.

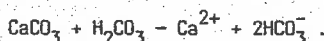
3.1.1. Podatność gleb na zakwaszenie

Zakwaszenie gleby następuje w przypadku, gdy czynnik zakwaszający przewyższy jej pojemność buforową i gdy uwolnione kationy, pochodzące z wietrzejących minerałów pierwotnych nie pokrywają ich wymywania.

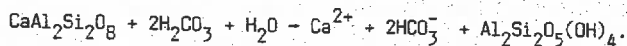
Stopień i szybkość zakwaszania się gleby pod wpływem kwaśnych deszczy zależy głównie od rodzaju gleby, wielkości opadów i ich kwasowości. Overrein [84] podaje, że pH gleby kanadyjskiej w ciągu 2 lat w pobliżu emitora SO₂ obniżyło się o 2 jednostki (z 6 do 4). Lilieholm i Feagley [70] stwierdzili też intensywne zakwaszenie gleby pylastej pod wpływem symulowanego opadu o zróżnicowanym pH (3,7; 4,7 i 5,7).

Zakwaszanie się gleby jest ściśle związane z jej zdolnościami buforującymi. Ulrich [113] wyróżnia 5 ważniejszych systemów buforowych gleb:

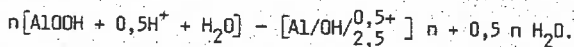
1. Bufor węglanowy, utrzymujący pH gleby w granicach 8,6-6,2



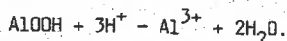
2. Bufor krzemianowy, który wpływa na utrzymanie odczynu gleby w granicach pH 6,2-5,0.



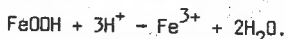
3. Bufor wymiany jonowej, utrzymujący odczyn gleby w zakresie pH 5,0-4,2



4. Bufor glinowy o zakresie pH 4,2-3,8, niekiedy do 3



5. Bufor żelazowy, utrzymujący odczyn kwaśny gleby w granicach pH 3,8-3,0



Muranyi i Redly [78] jako główne elementy buforujące w glebie podają: skład chemiczny roztworu glebowego, zawartość węglanów w glebie, ilość i jakość oraz właściwości powierzchniowe koloidów glebowych, wysycenie zasadami koloidów oraz wymienny Al i pH. Stwierdzają ponadto, że kwaśny deszcz w stosunku do nawożenia mineralnego NP zakwasza gleby w małym procencie.

Varallyay i in. [117] zbadali zależność pomiędzy zdolnością buforową gleb Węgier i innymi jej charakterystykami, wydzielając na tej podstawie 6 grup gleb pod względem ich podatności za zakwaszenie oraz konstruując mapę tej charakterystyki w skali 1:500 000.

3.1.2. Pośredni wpływ kwaśnych deszczów na aktywność biologiczną gleby i mineralizację substancji organicznej

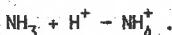
Zakwaszenie gleby wywołane kwaśnymi opadami wskazuje na znaczne zmiany aktywności mikrobiologicznej gleb, czynnika istotnego dla wzrostu roślin i żyzności gleby oraz rozkładu toksycznych substancji organicznych. Zmiany mikrobiologiczne są szczególnie ważne z ekologicznego punktu widzenia.

Ostatnie lata stanowią poważny wkład w poznaniu zmian glebowych i roślinnych, spowodowanych zakwaszaniem "zewnętrznym". Abrahamsen [1] obserwował, że igły lasów iglastych w miejscach poddanych kwaśnym opadom rozkładają się szybciej, podczas gdy ściółka lasów sosnowych rozkłada się wolniej w warunkach symulowanych kwaśnych opadów. Podobnie Roberts [94] doniósł, że igły

sosnowe były szybciej rozkładane w środowisku traktowanym roztworem o pH 2,7 niż przy pH 3,1. Baath [4] wykazał natomiast, że zastosowanie kwasu siarkowego obniżało rozkład igieł sosnowych w warunkach polowych. Strayer i Alexander [105] stwierdzili zaś na przykładzie czterech gleb poddanych symulowanemu opadom o pH 3,2 wyraźne obniżenie stopnia mineralizacji glukozy.

Firestone i in. [33], symulując w krótkim okresie (3 mies.) kwaśne deszcze o pH 2,3; 4,0 i 5,6, nie stwierdzili wpływu kwaśnego deszczu o pH 4 (zbliżonego do warunków naturalnych) na pH gleb i na ich aktywność biologiczną (nitryfikację, denitryfikację, zawartość NH_4^+ i NO_3^-). Dopiero opad o pH 2 i niekiedy 3 wpływał na te właściwości. Autorzy tłumaczą to zbyt krótkim czasem trwania doświadczenia. Podobne wyniki uzyskał Wainwright [120] przy deszczu o pH 3 w okresie jednego roku.

Zakwaszenie jonami amonowymi, dostającymi się do gleb z deszczem jest problemem ograniczonym jedynie do gleb zasadowych, z których ulatnia się amoniak przy wysokich wartościach pH według reakcji:



W glebach kwaśnych jon amonowy z deszczu wzbogaca glebę w wymienny kation azadowy [124].

Tamm [106, 107] zauważył, że przemywanie kwaśnej gleby leśnej kwasem siarkowym obniża wytwarzanie CO_2 przez mikroorganizmy. Badania Fu-hsian Chang'a i Aleksandra [37], przeprowadzone na glebach stanu New York, poddanych symulowanemu opadom o pH 3,5; 4,1 oraz 5,6 codziennie przez 14 dni, wykazały zmniejszenie ilości węgla organicznego drogą wymywania w glebach, w których zawartość C-organicznego przekraczała 0,05%.

Kwaśne opady mogą również spowodować także inne zmiany we właściwościach fizycznych i chemicznych gleb, jak np. zmianę rozpuszczalności minerałów, wywołaną obniżaniem się pH gleb, a w ten sposób pośrednio oddziaływać na aktywność mikrobiologiczną gleb.

3.1.3. Wpływ czynników zakwaszających na wymywanie zasad wymiennych oraz na rozpuszczalność substancji fitotoksycznych w glebie

Wymywanie kationów z gleby pod wpływem kwaśnych deszczów było badane przez wielu autorów. Haugbotn [48] wykazał, że około 60% zawartości wymiennych Ca, Mg, Na i K jest wymywana z gleby piaskowej pod wpływem wody o pH 3, a Cole i Johnson [21] podają, że kwaśny opad powodował w glebach Waszyngtonu ubytek kationów rzędu 25%.

Badania prowadzone przez Ulricha, Mayera i Khanny [115] dotyczyły oddziaływania kwaśnych opadów w latach 1966-1979 na rozpuszczalność jonów w lasach środkowej części RFN. W badanym okresie następował systematyczny wzrost C i N w ściółce leśnej. W pierwszym okresie badań wzrost C odpowiadał połowie C opadłych na ściółkę liści. W następnym etapie stopień akumulacji węgla obniżał się. Z wnoszonych 200 kg N ha^{-1} akumulacja w glebie jest relatywnie mała i może być zapoczątkowana przez suchy lub mokry rozkład (ok. 20 kg N rok^{-1}). Jak wynika z ilościowych pomiarów w lasach, wprowadzenie azotu powoduje wzrost produkcji biomasy w siedlisku, o ile N nie jest unieruchamiany w produktach rozkładu w ściółce leśnej. Wartości pH badanych gleb zmieniały się w zakresie 3 i 4, a różnice pomiędzy latami zależne były od zmian sezonowych. Stężenia jonów Al i Fe w ESS (equilibrium soil solution) zasadniczo wzrastały pomiędzy latami 1966 a 1973 i pozostawały prawie na tym samym poziomie do 1979 r. Wynika stąd silne oddziaływanie buforowe gleby, zarówno z punktu widzenia zmian odczynu jak też stężenia jonów. W 1966 r. wyliczono, że jony Al stanowiły mniej niż 10% sumy kationów w ESS, w 1973 i 1979 wzrastały już do 20 i 30% w warstwie gleby poniżej 20 cm głębokości. Ponieważ roztwór glebowy penetruje do powierzchni korzeni, dane wskazują, że podczas badanego okresu Al i w górnym poziomie również Fe odgrywały większe znaczenie fizjologiczne dla korzeni roślin i mikroorganizmów. Tolerancja roślin i mikroorganizmów zależy od rodzaju odżywiania azotowego i maleje w przypadku pobrania NO_3^- . Stężenie Al w ESS wzrastało we wszystkich głębokościach od połowy lipca do połowy sierpnia 1969 r. W tym samym czasie biomasa drobnych żywych korzeni (2 mm średnicy) obniżyła się od 2500 kg ha^{-1} w maju do 200 kg w sierpniu [44]. Stężenie Al rzędu $1-2 \text{ mg Al l}^{-1}$, jak wynika wyraźnie, uszkadza system korzeniowy drzew, szczególnie w okresach przebiegającej nityfikacji. Ponadto stwierdzono stały wzrost wymienialnego H^+ i Fe^{+2} w profilu. W pierwszym okresie badań była tendencja do akumulowania Mn wymytego z wyższych partii profilu do poziomu B. W następnym okresie Mn był wymywany ze wszystkich poziomów gleby z wyjątkiem 40-50 cm głębokości, gdzie obserwowano dużą zmienność. Stężenie Ca^{+2} i Mg^{+2} obniżało się w pierwszym okresie, wykazując wymywanie wymienialnych kationów. Wzrost stężenia w drugim okresie badań związany był ze wzrostem stosunku CEC, Ca i Mg, gdyż jony te były zatrzymywane w przestrzeniach międzywarstwowych przez poli-hydroksy-Al.

Oddziaływanie zakwaszania "na sucho" to w konsekwencji oddziaływanie gazowego SO_2 na mokrą powierzchnię liści i wewnątrz stomata. Stwierdzono, że ilość protonów odkładanych i wymywanych przez wodę wzrastają w czasie. W ten sposób różnice wejścia i wyjścia obniżają się w miarę upływu czasu. Generalnie ujmując, np. typy kolejnych reakcji przyjęcia protonu zachodzą w glebie w myśl równań:

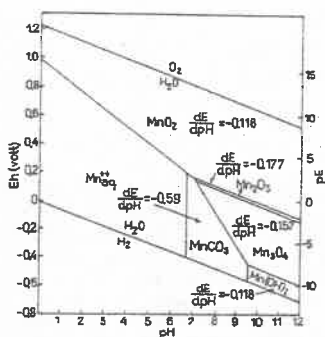
1. Wymiana kationów w liściach	udział k mole $H^+ ha^{-1} rok^{-1}$ x 1974-1979
$R - OCa/2 + H^+ - R-OH + Ca^{+2}/2$	+0,26.
2. Wiązanie w glebach mineralnych:	-1,90
a) przez uwalnianie Mg^{+2}	
$SiO_2Mg + 2H^+ - Si/OH/2 + Mg^{+2}$	+0,20;
b) zmiany w Mn glebowym:	
$MnO + 2H^+ - Mn^{+2} + H_2O$	+0,09;
c) zmiany w Al glebowym:	
$AlOOH + 3H^+ - Al^{+3} + 2H_2O$	+1,89;
d) tworzenie Al	
$AlOOH + 2H^+ + SO_4^{-2} - Al(OH)SO_4 + H_2O$	+0,29.
Suma w mineralnej części gleby	+0,57

Przedstawione reakcje są odbiciem typów reakcji, zaczynając od kationów w postaci nieładunkowej, tj. diocetaedrow AlOOH. Wyniki te są zgodne z pracami Veitha i Schertmana [119], wskazując że konsumpcja protonów związana jest z wymianą Ca^{+2} ze stałych miejsc ładunku, prowadząc do uwolnienia z sieci jonów Al i Mg. Zdaniem Ulricha [112, 115], wytwarzanie protonów w górnej warstwie gleby może być spowodowane poprzez akumulację materii organicznej ubogiej w azot lub też przez nityfikację (o ile azotany nie zostały pobrane przez rośliny w tym samym poziomie). Wytwarzanie protonów w glebie mineralnej może następować bądź wskutek dysocjacji grupy OH⁻ podczas infiltracji kwasów organicznych, bądź też przez pobranie NH_4^+ przez korzenie. Suma obu procesów daje wytwarzanie protonów rzędu 2,9-5,5 k moli $H^+ ha^{-1} rok^{-1}$. Z danych w literaturze można ustalić konsumpcję protonów przez wietrzenie krzemianów rzędu 0,2-2 k moli $H^+ ha^{-1} rok^{-1}$, zależnie od rodzaju krzemianów [115]. Oznacza to więc, że większość gleb poddana jest zakwaszaniu zewnętrznemu. Udział powierzchniowy w buforowaniu H^+ (podczas kolejnych kwaśnych opadów) jest bardziej ograniczony - mniejszy niż stwierdził to Eaton [26]. Buforowanie układu w czasie wietrzenia krzemianów Mg jest bardzo małe. Konsumpcja protonów przez rozpuszczenie tlenków Mn obniża się z czasem, co wskazuje na wyczerpanie łatwo rozpuszczalnych tlenków Mn, mimo stwierdzanych wciąż dużych ilości "aktywnego" Mn rzędu 2000 kg ha^{-1} , określanego 1% Na_2SO_3 w ln KCl przy pH gleby w atmosferze azotu.

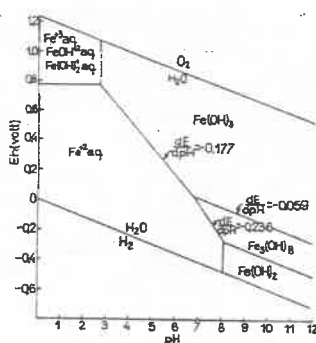
Prawie całe buforujące działanie w glebie pochodzi od jonów Al lub z nowo utworzonej fazy $Al(OH)/SO_4$, które gromadzi się w glebach mineralnych. Siarczany w glebie wiązane są z połączeniami hydroksy-Al i odpowiadają w stanie rozpuszczonym stosunkom molarnym 1:1:1 dając $Al(OH)/SO_4$ [14, 32]. Suma protonów pobranych przez minerały gleby obniża się w czasie, co potwierdza obniżenie buforującego działania gleby.

Pomiary stopnia mineralizacji N i nityfikacji wykazały mineralizację rzędu $100 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ rok}^{-1}$, podczas gdy pobranie było rzędu 60 kg N [115]. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że lata gorące prowadzą do nityfikacji i ten proces przewyższa pobranie NO_3^- . Obecność zaś NO_3^- limituje rozpuszczanie minerałów Al i wzrost jego stężenia w roztworze glebowym.

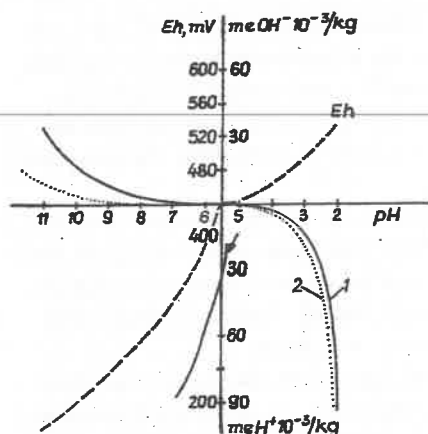
Jak wynika to z badań Gottschego [44], wewnętrzne zakwaszanie nie poprawia niczego w ekosystemie. Nie można więc wykluczyć, że ekosystem przechodząc z jednego do drugiego stanu, może wskutek zamierania drzew (związanych z nadmiarem Al) przejść w stan zamieszkały przez inną pokrywę roślinną (np. trawy czy wrzosa). Można więc wnioskować, że w niedalekiej przyszłości drzewa mogą zaginąć i nie będą się reprodukować.



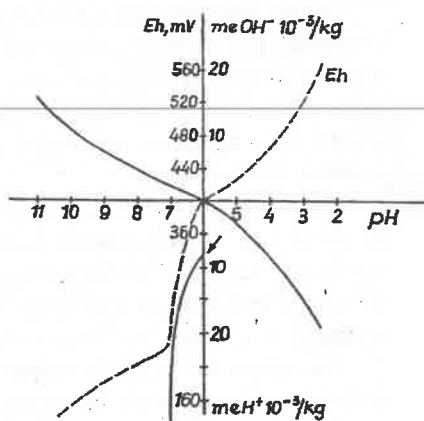
Rys. 7. Zakresy trwałości tlenków manganu, $Mn(OH)_2$, $MnCO_3$ w odniesieniu do aktywności $Mn^{2+} = 10^{-4} \text{ m}$ przy $P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$, przy temperaturze 298 K, nieniu atm, przy temperaturze 298 K, wg Ponnamperry i współpr. [91]



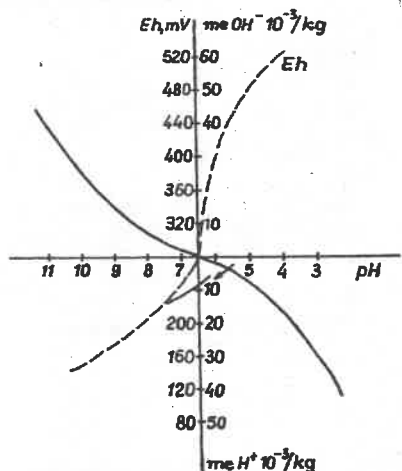
Rys. 8. Zakresy trwałości wodorotlenków żelazowych w odniesieniu do Eh i pH oraz aktywności $Fe^{2+} = 0,001 \text{ m}$ w temperaturze 298 K, wg Ponnamperry i współpr. [90]



Rys. 9. Zmiany Eh-pH podczas redukcji gleby brunatnej, wytworzonej z piasku (poziom A_p) w temp. 20°C (krzywa zaznaczona strzałką) w stanie zalania wodą na tle zmian Eh-pH (krzywa przerywana) i poboru H^+ lub OH^- (krzywa ciągła) w trakcie miareczkowania acydymetrycznego: 1 - zawiesiny glebowej; 2 - wody, wg Stępniewskiej [104]



Rys. 10. Zmiany Eh-pH podczas redukcji gleby mady (poziom A_p) w temp. 20°C w stanie zalania wodą (krzywa oznaczona strzałką) na tle zmian Eh-pH (krzywa przerywana) i poboru H^+ lub OH^- (krzywa ciągła) w trakcie miareczkowania acydymetrycznego, wg Stępniewskiej [104]



Rys. 11. Zmiany Eh-pH podczas redukcji gleby brunatnej wytworzonej z lessu (poziom A_p) w temp. 20°C w stanie zalania wodą (krzywa zaznaczona strzałką) na tle zmian Eh-pH (krzywa przerywana) i poboru H^+ lub OH^- (krzywa ciągła) w trakcie miareczkowania acydymetrycznego, wg Stępniewskiej [104]

Stan odczynu gleby wywiera wpływ na jej warunki oksydoredukcyjne [103]. Zmiany warunków oksydoredukcyjnych pod wpływem kwaśnych opadów należy głównie rozpatrywać pod kątem zmian rozpuszczalności minerałów Mn i Fe i w związ-

ku z tym przesuwania równowag redoks (patrz rys. 7 i 8 rozpuszczalności Mn i Fe podane przez Ponnamperumę [90, 91]).

Obniżenie pH gleb wskutek zakwaszania odgórnego może dochodzić do 1-2 jednostek (zależnie od warunków glebowych), co może prowadzić do zmian potencjału oksydoredukcyjnego Eh rzędu 59-236 mV. Na rysunkach 9, 10 i 11 przedstawiono zmiany potencjału oksydoredukcyjnego z badań modelowych gleb (poziomy A_p): brunatnej, wytworzonej z piasku, mady i brunatnej, wytworzonej z lessu - przeprowadzonych przez Stępniewską [104]. Różnica potencjału redoks w piasku gliniastym w zakresie 5,47 do 6,67 wynosi 126 mV i związana jest z poborem $0,35 \text{ meg H}^+ \text{ kg}^{-1}$; dla mady zmianom pH w zakresie 6,02 do 6,77 odpowiada obniżenie Eh = 189 mV i następuje pobór $0,024 \text{ meg H}^+ \text{ kg}^{-1}$ w przypadku gleby brunatnej lessowej przejściu pH od 6,30 do 5,50 towarzyszy zmiana tylko 35 mV i pobranie $0,004 \text{ meg H}^+ \text{ kg}^{-1}$.

Jednakże badania potencjału oksydoredukcyjnego pod wpływem kwaśnych opadów nie zostały dotychczas przedstawione w literaturze, a z punktu widzenia ochrony środowiska wydają się być szczególnie ważne.

Inne fizykochemiczne aspekty zmian odczynu gleby oraz wpływ pH na agregację frakcji koloidalnej gleb przedstawił w swej rozprawie doktorskiej Józefaciuk [53]. Podsumowując zagadnienia mechanizmu zmian składu chemicznego gleby pod wpływem kwaśnego deszczu należy stwierdzić, że powoduje on wzrost zawartości Al w roztworze glebowym oraz zwiększenie masy organicznej, ubogiej w N, w wierzchniej warstwie gleb leśnych (ściółki). Następuje produkcja wewnętrzna jonów H^+ , związana z akumulacją ściółki i ze zmianą charakteru odżywiania azotowego roślin. Większość tych jonów jest buforowana przez rozpuszczanie związków hydroksy-Al, które wytwarzają stały związek $\text{Al}/\text{OH}/\text{SO}_4$ i jony Al. Ich stężenie w roztworze glebowym może osiągać wartości toksyczne. Według Singha i in. [98] mechanizm ten jest związany z ruchliwością SO_4^- w glebie. Powodowana ona jest specyficzną adsorpcją siarki, wywołującej wzrost pojemności kationowymiennej gleb i pociągającej za sobą zatrzymywanie kationów. Z drugiej strony zakwaszenie gleby wpływa na uwalnianie innych anionów niespecyficznie adsorbowanych, jak Cl^- i NO_3^- . Uwalnianie ich prowadzi również do eliminacji kationów na zasadzie utrzymywania elektroneutralności przesączów. Na rolę specyficznej adsorpcji S w procesie zakwaszania gleb zwracają uwagę Khanna i Beese [63].

Sugerując kierunki badań w omawianym zagadnieniu należy stwierdzić, że procesy zakwaszania gleb są stosunkowo dobrze poznane dla użytków leśnych, gdzie występuje zarówno "zewewnętrzne" zakwaszenie jak też "wewnętrzne", spowodowane wtórnymi procesami zachodzącymi w ściółce leśnej. W dalszych badaniach wskazane byłoby zwrócenie większej uwagi na gleby uprawne i podjęcie próby

rozdzielenia procesu zakwaszenia gleb, powodowanego przez nawożenie mineralne i przez opad, jak też określenie odporności różnych jednostek gleb Polski na procesy ich zakwaszania (ile jonów H^+ jest zdolna przyjąć gleba przy aktualnym pH, aby ulec dalszemu zakwaszeniu). Pogłębianych badań wymagają również procesy redoks, aktywność biologiczna i mikrostruktura gleb zakwaszonych kwaśnym opadem.

3.2. Charakterystyka stanu zakwaszenia gleb Polski

3.2.1. Wyniki badań odczynu gleb Polski

Dostępne wyniki badań pozwalają przedstawić charakterystykę stanu zakwaszenia gleb w dwóch ujęciach:

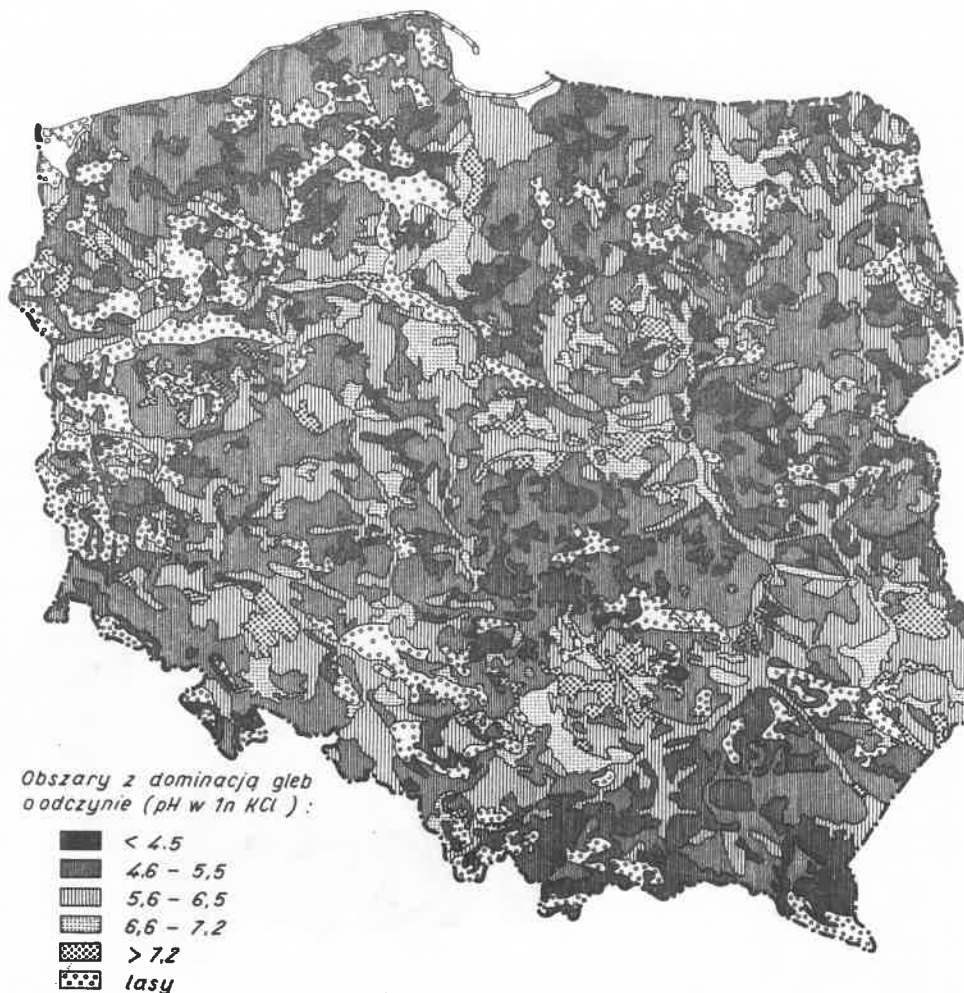
- pierwsze, w nawiązaniu do poziomu orno-próchniczego gleb na podstawie masowych badań odczynu, przeprowadzonych przez ośchr. w latach 1965-1983;
- drugie, oparte na punktowych badaniach profilów gleb wykonanych dla potrzeb kartografii w latach 1965-1985.

Synteza wyników masowych badań odczynu, wykonanych przez okręgowe stacje chemiczno-rolnicze, została opracowana przez Centralny Ośrodek Metodyczno-Naukowy we Wrocławiu pod kierunkiem Czuby [23]. Podaje on szczegółowe wyniki badań odczynu gleb dla gmin i województw w postaci tabel oraz kartogramu. Dzięki tej pracy widać, że gleby kwaśne i bardzo kwaśne o pH 5,5 zajmują 50% powierzchni użytków rolnych kraju, słabo kwaśne o pH 5,6-6,5 - 24% i o odczynie obojętnym - pozostałe 17% powierzchni. Najwięcej bardzo zakwaszonych gleb (80% pow. o pH 5,5 wystąpiło w województwach: jeleniogórskim i nowosądeckim, - po 83% pow. łódzkim - 81% i piotrkowskim 86%, najmniej natomiast w toruńskim - 29%, chełmskim - 34%, bydgoskim i zamojskim po 36%, wrocławskim 38% i poznańskim 40% powierzchni użytków rolnych. Skupiska gmin o najsilniej zakwaszonych glebach przedstawia barwny kartogram, stanowiący integralną część wymienionej pracy.

Dane dotyczące odczynu i zawartości węglanu wapnia w profilach gleb zaczerpnięto z prac Kerna [61, 62]. Oparto je na wynikach analiz profilów glebowych, zebranych w trakcie terenowej redakcji mapy glebowo-rolniczej oraz licznych monografii gleboznawczych. Wyniki przeprowadzonych studiów i badań własnych autora pozwalają stwierdzić, że stan zakwaszenia gleb Polski jest wypadkową wielu czynników przyrodniczych, ale obecnie czynnikiem najbardziej zagrażającym jest gospodarcza działalność człowieka, a opady związków siarki w szczególności.

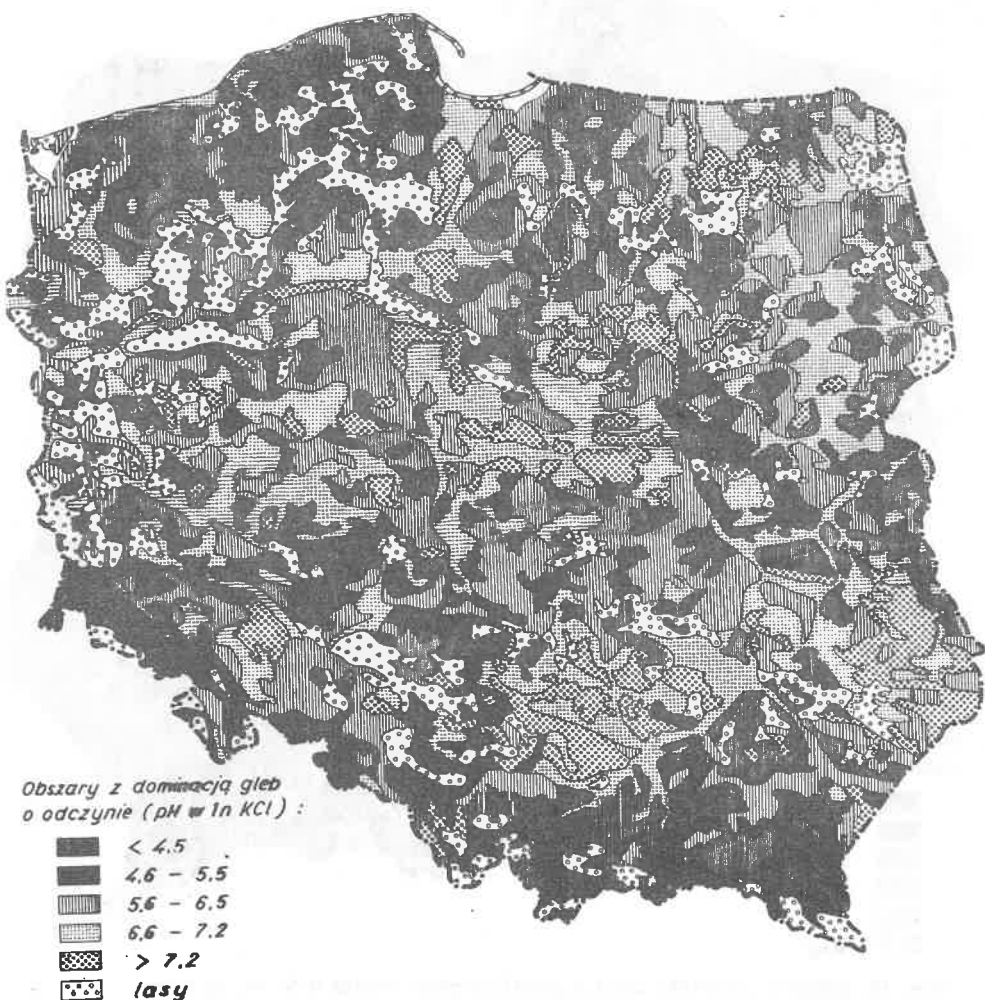
3.2.2. Zróżnicowanie odczynu gleb użytków rolnych w układzie pionowym

Zróżnicowanie odczynu gleb użytków rolnych w układzie pionowym, na podstawie przeprowadzonych badań trzech miąższości profilu (3 map warstwowych), przedstawia się następująco [61]:



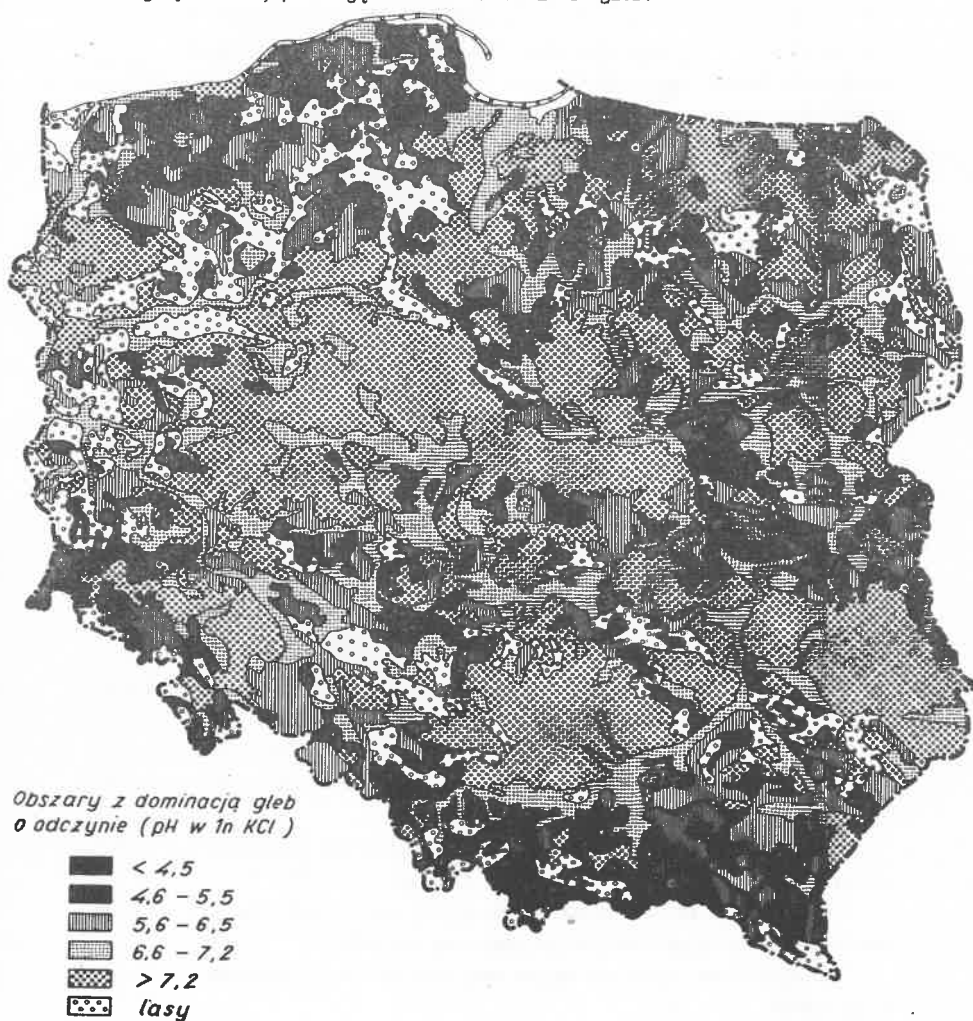
Rys. 12. Odczyn i zawartość $CaCO_3$ w profilach gleb: poziom 0-50 cm, wg Kerna [62]

W pierwszym przedziale głębokości 0-30 (50) cm (rys. 12) występuje duża przewaga gleb o odczynie bardzo kwaśnym i kwaśnym – łącznie 61%, lekko kwaśnym 27%, a obojętnym i alkalicznym 12%. Omawiany poziom podlega bezpośredniej działalności człowieka i czynników naturalnych. Stąd też zmiany odczynu zachodzą w nim bardzo szybko w porównaniu do zmian zachodzących w głębszych poziomach profilu. Ponadto odznacza się on dużym spieszčeniem utworów gle-



Rys. 13. Odczyn i zawartość CaCO_3 w profilach gleb: poziom 100-150 cm, wg Ker-
na [62]

bowych, co ułatwia stałe wymycie kationów o charakterze zasadowym i wymianę ich na jony wodoru, powodujące wzrost zakwaszenia gleb.



Rys. 14. Odczyn i zawartość CaCO_3 w profilach gleb: poziom 100-150 cm, wg Kerna [62]

W środkowym poziomie o głębokości 50-100 cm odczyn gleb odznacza się dużą zmiennością (rys. 13). Jest on wypadkową oddziaływania dwóch sąsiednich poziomów: górnego - najczęściej o odczynie kwaśnym i dolnego - przeważnie o

odczynie obojętnym lub alkalicznym. Czynnikiem umożliwiającym transport jonów H^+ i Ca^{++} są zarówno wody opadowe przesiąkające w dół profilu, jak i wody gruntowe (bogate w rozpuszczalny kwaśny węglan wapnia) - podsiąkające do góry w okresach suszy. W poziomie środkowym zdecydowanie mniejszą powierzchnię (w porównaniu do poziomu A_1) zajmują gleby o odczynie obojętnym i alkalicznym - 36% powierzchni użytków rolnych. Jest to trzykrotnie większa powierzchnia w porównaniu do omówionego wyżej poziomu 0-50. Przyczyną zwiększenia powierzchni gleb o odczynie obojętnym i alkalicznym w omawianym poziomie jest wspomniany wyżej wpływ odczynu obojętnego i alkalicznego poziomu glebowego. Poziom środkowy tworzą poziomy: (B), A_2B , C - w glebach brunatno-ziemnych; A_1 , A_1/C , C - w glebach czarnoziemnych; B i C - w glebach bielicoziemnych. Kwaśnym odczynem w tym poziomie odznaczają się większe powierzchnie gleb piaskowych, gliniastych i pyłowych - głębiej wymytych z węglanu wapnia, należące przeważnie do starszych złodowceń. Odczyn obojętny lub alkaliczny wykazuje większość gleb wykształconych z glin marglistych - najpłycej odwęglanowionych, występujących na obszarze najmłodszego złodowceń.

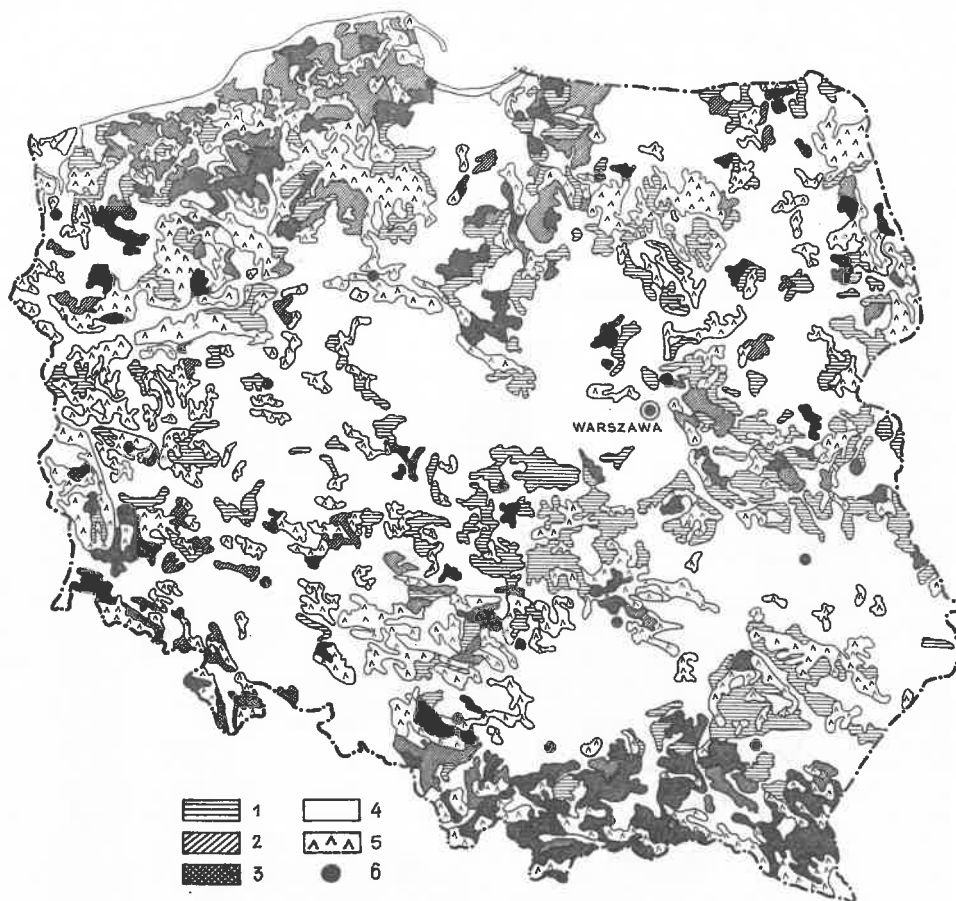
Poziom najgłębszy 100-150 cm (rys. 14) wyróżnia się występowaniem najmniejszej powierzchni gleb o odczynie bardzo kwaśnym i kwaśnym - 27% oraz przewagą gleb o odczynie obojętnym i alkalicznym - 60%; zmniejszyła się tutaj także liczba gleb o odczynie kwaśnym, zajmują one pozostałe 13%.

3.2.3. Zróżnicowanie poziome odczynu gleb w Polsce

Na zróżnicowanie poziome odczynu gleb, obok wymienionych na wstępie czynników przyrodniczych, wpłynęły następujące przyczyny:

- skład granulometryczny, powodujący niejednorodną przepuszczalność gleb;
- niejednakowa odporność gleb na zakwaszenie, spowodowana występowaniem $CaCO_3$ na różnej głębokości profilu glebowego;
- niejednakowa ilość produkowanego i pozostającego w glebach dwutlenku węgla, przeprowadzającego $CaCO_3$ w formę rozpuszczalną;
- różna ilość produkowanych kwasów organicznych, pozostających w czasie rozkładu materii organicznej przez organizmy glebowe;
- niejednorodne nasilenie wpływu sumy czynników klimatycznych (temperatura, opady).

Występowanie na terenie kraju gleb bardzo kwaśnych i kwaśnych w całym profilu (do 150 cm) pozostaje w ścisłym związku z kwaśnymi z skałami macierzystymi gleb i ich typologią (np. gleby brunatne kwaśne lub rdzawe), wyższym ich położeniem n.p.m. (brak podsiąku) oraz z wyższymi opadami atmosferycznymi od średniej sumy rocznej. Oprócz wymienionych czynników duży wpływ na odczyn poziomu orno próchnicznego ma gospodarcza działalność człowieka.



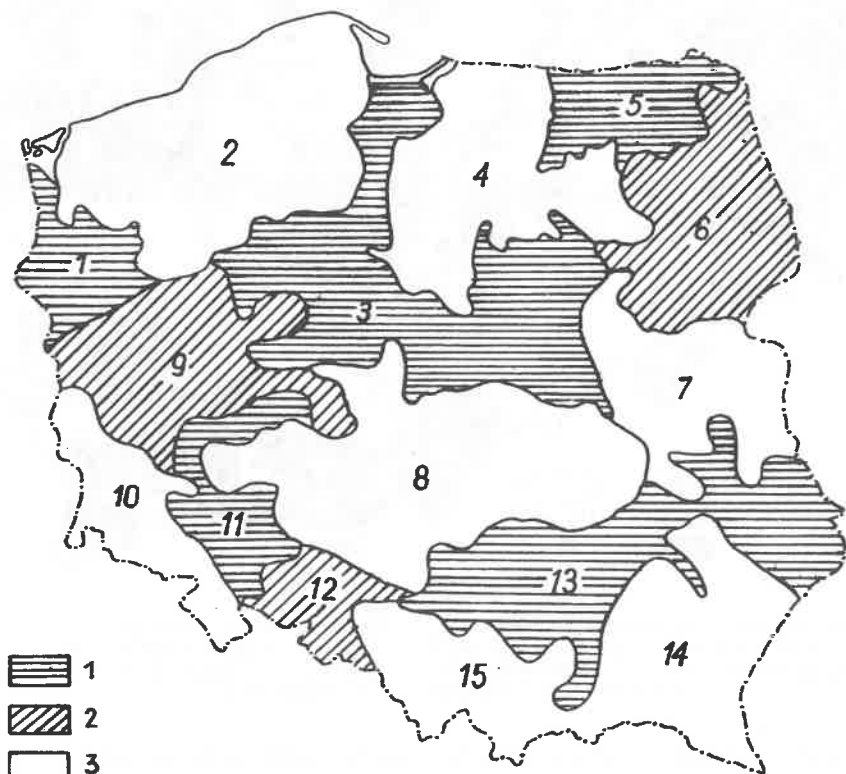
Rys. 15. Gleby o odczynie b. kwaśnym (pH 4,5) w profilu, wg Kerna [62]
 1 - 0-25 (50) cm; 2 - 25 (50) - 150 cm; 3 - 0 (25) - 150 cm; 4 - gleby o odczynie kwaśnym (pH ≤ 4,5), obojętnym lub alkalicznym; 5 - gleby leśne (nie kartowane); 6 - niektóre miasta wojewódzkie

Jednym z większych regionów występowania omawianych gleb, wykształconych z glin lekkich i średnich morenowych pochodzenia skandynawskiego (kwaśnych z natury), jest pas Pobrzeża Południowo-Bałtyckiego. Drugi region obejmuje obszary górskie i części pogórzy, gdzie powstały one z kwaśnych utworów fliszowych - gliniastych, pyłowych, piaszczystych lub ilastych. Obszary te odznaczają się także wysoką roczną sumą opadów atmosferycznych. Mniejsze powierzchnie gleb bardzo kwaśnych i kwaśnych występują na obszarze makroregionów:

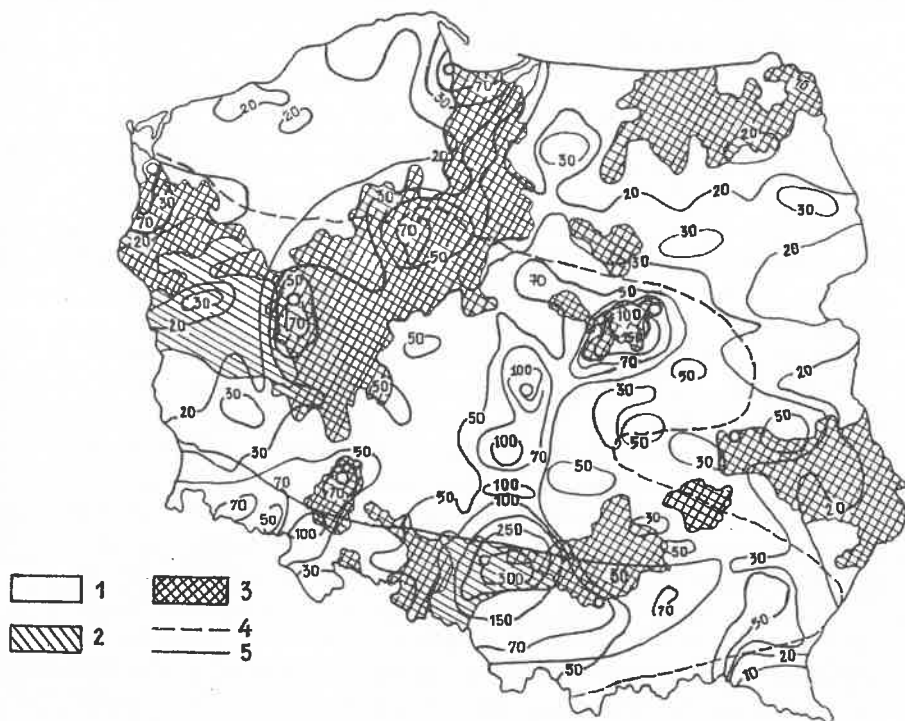
- Niziny Śląsko-Łużyckiej (gleby piaskowe);
- Wzniesień Południowo-Mazowieckich (gleby piaskowe i pyłowe);
- Nizin: Północno-Mazowieckiej (gleby piaskowe całkowite i naglinowe).

Gleby te zajmują: 61% w poziomie 0-50 cm; 39% w poziomie 50-100 cm; 27% w poziomie 100-150 cm. Lokalizację gleb b. kwaśnych przedstawia rysunek 15.

Synteza wyników analiz odczynu gleb i zawartości węglanu wapnia znalazła swój wyraz w wydzielonych na terenie kraju 15 obszarach występowania gleb o określonym odczynie (rys. 16). Obszary zaszeregowano do 3 grup o zbliżonych wartościach odczynu i częstotliwości występowania węglanu wapnia.



Rys. 16. Regiony występowania gleb w określonym odczynie, wg Kerna [62]. Regiony gleb o odczynie: 1 - obojętnym lub alkalicznym z bardzo częstym występowaniem CaCO_3 ; 2 - lekko kwaśnym i kwaśnym z częstym występowaniem CaCO_3 ; 3 - bardzo kwaśnym i kwaśnym ze sporadycznym występowaniem CaCO_3 .



Rys. 17. Korelacja pomiędzy emisją SO_2 a stanem pH gleb o różnej zawartości CaCO_3 , wg Turskiego i Glińskiego na podstawie mat. IUNG - mat. nie opubl.

Do grupy I zaliczono obszary z przewagą gleb o odczynie obojętnym i alkalicznym z bardzo częstym występowaniem CaCO_3 w profilach (1, 3, 5, 11 i 13). Zajmują one łącznie około 30% powierzchni użytków rolnych kraju.

Grupę II tworzą obszary z przewagą gleb o odczynie lekko kwaśnym i kwaśnym z częstym występowaniem CaCO_3 w głębszych poziomach profilu, tj. w skale macierzystej lub podłożu (6, 9 i 12). Powierzchnia tej grupy wynosi około 16%.

Grupę III stanowią obszary z przewagą gleb o odczynie bardzo kwaśnym i kwaśnym ze sporadycznym tylko występowaniem CoCO_3 w głębszych poziomach profilu. Zaliczono tutaj obszary 2, 4, 7, 8, 10, 14 i 15. Grupa ta zajmuje około 54% powierzchni użytków rolnych kraju. Zagrożenie postępującym zakwaszeniem gleb Polski na tle aktualnej kwasowości gleb przedstawia rysunek 17.

3.3. Problemy regulacji odczynu gleb Polski

3.3.1. Dotychczasowe programy wapnowania gleb

W okresie powojennym opracowano kilka programów wapnowania, mających na celu uregulowanie odczynu gleb Polski; jednak odczyn gleb użytków rolnych kraju nie wykazał poprawy, a nawet w niektórych regionach kraju uległ pogorszeniu [38]. Powodem tego było za niskie zużycie wapna nawozowego przy jednoczesnym wzroście aktywności czynników zakwaszających i potęgujących wymycie węgla wapnia.

Zakończone dwie rotacje badań odczynu, przeprowadzanych przez okręgowe stacje chemiczno-rolnicze, dały wystarczające rozpoznanie w zakresie stanu odczynu poszczególnych województw i grup składu granulometrycznego gleb. Wyniki tych badań stanowiły podstawę do opracowania kolejnego programu uregulowania odczynu (opartego na faktycznych potrzebach wapnowania gleb, wykazujących różny skład granulometryczny) i całkowitego zapotrzebowania na nawozy wapniowe dla województw i kraju. Program został opracowany przez zespół pracowników Zakładu Nawożenia IUNG pod kierunkiem M. Fotymy w 1987 r. [34, 35, 36].

Pozycję wyjściową programu stanowią informacje, dotyczące stanu zakwaszenia użytków rolnych w nawiązaniu do zgeneralizowanych grup składu granulometrycznego gleb województw i kraju (tab. 6) - opracowane przez ośchr. Aktualne zużycie nawozów wapniowych w kraju w latach 1985/86 według GUS-u wynosi 2,8 mln ton CaO. Średnio dla kraju przypada 150 kg CaO na ha użytków rolnych. Roczne straty wapnia w skali kraju szacuje się na około 2,5 mln ton CaO, uwzględniając zakwaszające działanie nawozów azotowych (1 kg CaO na 1 kg N), neutralizację kwaśnych opadów siarki (1 kg CaO na 1 kg SO₂) i wymywanie wapnia z nawozów wapniowych (przyjęto 20% wymycia). Jak wynika z bilansu, aktualne straty wapnia dorównują aktualnemu zużyciu nawozów wapniowych [34, 35]. Stąd zrozumiałe jest, dlaczego stan odczynu gleb nie zmienia się w kraju od dziesiętków lat.

Przyjmując dotychczasowe zużycie nawozów wapniowych na ha użytków rolnych w województwach (stosowanych na to samo pole co 4 lata), aktualny okres realizacji potrzeb wapnowania* będzie się wahał od 4 do 40 lat. Ze zrozumiałych względów okres taki jest nie do przyjęcia. Dlatego też według analizy stanu aktualnego w programie wyliczono całkowite i roczne zapotrzebowanie na nawozy wapniowe i wapniowo-magnezowe. Z obliczeń autorów programu wynika, że na całkowite uregulowanie odczynu gleb w Polsce potrzeba 33 mln ton CaO.

* okres ten obliczono przez podzielenie całkowitej ilości nawozów wapniowych - niezbędnych do uregulowania odczynu - przez aktualne zużycie nawozów wapniowych w 1985/86 r.

Tabela 6. Stan zakwaszenia użytków rolnych [za 23]

Skład mechaniczny lub typ użytku	Odczyn gleb									
	bardzo kwaśny pH ≥ 4,5		kwaśny pH 4,6-5,5		lekko kwaśny pH 5,6-6,5		obojętny i zasadowy pH ≤ 6,5		ogółem	
	tys. ha	%	tys. ha	%	tys. ha	%	tys. ha	%	tys. ha	%
Gleby gruntów ornych										
bardzo lekkie	1425	9,7	1611	11,0	973	6,7	567	3,9	4576	31,3
lekkie	1340	9,2	1781	12,2	1176	8,0	740	5,1	5037	34,5
średnie	678	4,6	1133	7,8	856	5,8	690	4,7	3357	22,9
ciężkie	298	2,0	610	4,2	465	3,2	276	1,9	1649	11,3
Ogółem grunty orne	3740	25,5	5135	35,2	3470	23,7	2273	15,6	14618	100
Uzyski zielone mineralne	545	13,8	1033	26,1	696	17,6	424	10,7	2697	68,1
Organiczne	62	1,6	446	11,3	449	11,3	306	7,7	1263	31,9
Ogółem użytki zielone	607	15,4	1479	37,4	1145	28,9	730	18,4	3960	100

4. OKREŚLENIE ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY STOPNIEM ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA A SKŁADEM CHEMICZNYM ROŚLIN

4.1. Mechanizmy i zakres możliwości oczyszczania atmosfery przez rośliny

Zanieczyszczenia powietrza lub produkty ich przemian, po okresie przebywania w górnym warstwach atmosfery docierają do powierzchni ziemi, gdzie część z nich jest zatrzymywana. Ilość zatrzymanych zanieczyszczeń zależy w dużym stopniu od podłoża i ulega znacznie zwiększeniu, gdy podłoże pokryte jest roślinnością. Organizmy roślinne są zatem ważnym czynnikiem, uczestniczącym w usuwaniu zanieczyszczeń z powietrza [43, 101, 121].

Oczyszczanie atmosfery przez rośliny może zachodzić czynnie lub biernie. Czynne usuwanie zanieczyszczeń wiąże się z procesami życiowymi roślin, a bierne z osadzaniem się ich na powierzchni liści i łodyg. Obydwa te procesy warunkują pobieranie i zatrzymywanie zanieczyszczeń przez rośliny. Usuwanie zanieczyszczeń dokonuje się na drodze osadzania suchego i mokrego (patrz. rozdz. 1). Dla określenia ilościowego tego zjawiska Chambertain i Chadwick [za 5] ustalili zależność:

$$V_g = -F C^{-1},$$

gdzie:

V_g - prędkość osadzania [cm s^{-1}];

F - strumień osadzanego zanieczyszczenia [$\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$];

- znak minus dotyczy strumienia biegnącego w dół, prędkość definiowana jest jako dodatnia;

C - stężenie zanieczyszczeń [g cm^{-3}].

Zbiorowiska roślinne, zatrzymując zanieczyszczenia gazowe, w dużym stopniu przyczyniają się do poprawy jakości powietrza (tab. 7). Rolę tę mogą jednak spełniać tylko przy pewnym zakresie stężeń. W grę nie mogą wchodzić kon-

Tabela 7. Ocena (ilości) usuwania SO_2 przez rośliny na podstawie danych literaturowych [za 43]

Rodzaj powierzchni	Stężenie SO_2 [$\mu\text{g m}^{-3}$]	Ilość usuniętego SO_2 [$\text{kg S ha}^{-1} \text{ rok}^{-1}$]	Powierzchnia (ha) potrzebna do usu- nięcia 1 tony SO_2
Świerk (Materna, 1966)	1000-2000	150	3,3
Świerk (Keller, 1980)	65-195	31-125	9-37
Świerk (Mayer, Ulrich, 1978)	5-20	80-86	5,8-6,2
Buk (Mayer, Ulrich, 1978)	5-20	45-51	9,8-10,6
Pszemica (Fowler, 1980)	50	36	14
Trawa (Schwela, 1979)	100	125	4

centracje, które powodują u roślin nieodwracalne uszkodzenia [47, 54, 121, 131]. W przypadku podstawowego zanieczyszczenia - dwutlenku siarki - dla drzew iglastych to nie może to stężenie być wyższe od $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (wartość średnioroczna). W rejonach zlokalizowanych blisko źródeł emisji, gdzie zwykle stężenia są wysokie, wzrasta ilość pochłoniętych zanieczyszczeń w masie roślin (por. tab. 7). Wiąże się to jednak z wystąpieniem u roślin nieodwracalnych zmian, a często z całkowitym zniszczeniem [8, 9, 54, 74, 86, 88].

4.2. Metody biologiczne oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza

W pracach nad ustaleniem stopnia i zasięgu rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń powietrza wykorzystuje się metody biologiczne [19, 47, 49]. Grodzińska [45] określała zależności pomiędzy odczynem kory niektórych gatunków drzew (lipa, jesion, dąb, grab) a stopniem zanieczyszczenia powietrza w południowo-wschodniej Polsce. Wartości pH kory roślin drzewiastych w dużym stopniu korelowały z emisją SO_2 i wahały się od 3,34 do 4,9. Najniższy odczyn autorka zanotowała w korze drzew z okolic Krakowa, gdzie występujące stężenie SO_2 w powietrzu było najwyższe. Wiednięcie roślin wskutek zmian w transmisji oraz zaburzenia w oddychaniu i fotosyntezie mogą wskazywać również na obecność zanieczyszczeń w powietrzu [73, 116, 121, 131].

O skali skażenia środowiska kwaśnymi opadami można też wnioskować na podstawie wzrostu aktywności peroksydazy, pomiaru przewodnictwa elektrycznego w wodnych dyfuzatach liści lub stopnia zmętnienia wyciągów wodnych igieł świerka po zagotowaniu [40, za 59].

W badaniach nad wpływem zanieczyszczeń na rośliny - w tym głównie dwutlenku siarki - dużo uwagi poświęcono analizie chemicznej roślin. Wynika to z tego, że skład chemiczny organizmów roślinnych, przebywających w zasięgu oddziaływania SO_2 , ulega wówczas określonej zmianie [31, 72, 79, 121]. Wyraźniejsze i bardziej wszechstronne zmiany zachodzą w organach wegetatywnych roślin [54, 122, 127]. Przy nadmiernej absorpcji dwutlenku siarki poprzez aparaty szparkowe roślina nie jest w stanie metabolicznie go przetworzyć. Prowadzi to do akumulacji siarki siarczanowej w masie roślinnej. Największe ilości S-SO_4 występują w najstarszych liściach fumigowanych roślin, co świadczy o pobieraniu SO_2 przez cały okres wegetacji [31, 54, 127].

Faller, Herwig i Kühn [31], poddając przez okres 10 i 20 dni działaniu dwutlenku siarki rośliny słonecznika, stwierdzili trzykrotnie większe ilości siarczanów w suchej masie roślin, przebywających dłużej w atmosferze skażonej przez SO_2 . W badaniach Skawiny i współpr., [101] i w innych pracach [31, 54, 121] o zawartości siarki siarczanowej w liściach roślin decydowało przede wszystkim stężenie gazu w powietrzu. W zależności od stężenia i czasu oddziaływania dwutlenku siarki oraz gatunku rośliny zawartość siarczanów w suchej masie roślin może wzrosnąć 1,5-23 razy, podczas gdy siarki organicznej 1-3 krotnie [31, 47].

Skawina i współautorzy [101] zaproponowali zastosowanie testu roślinnego do oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza SO_2 . Jako roślinę testową wybrali żyto, uwzględniając długi okres wegetacji tej rośliny oraz szerokie rozpowszechnienie uprawy w naszym kraju. Analizy materiału wykazały wyraźną zależność między zawartością siarczanów w liściach żyta a odległością miejsca wzrostu roślin od źródła emisji SO_2 .

Z kilkuletnich doświadczeń Warteresiewicz [121] wynika również, że rośliny stanowią dobry wskaźnik stopnia zanieczyszczenia powietrza. Poziom siarki w liściach roślin na terenach położonych w sąsiedztwie zakładów przemysłowych był wysoki i obniżał się w miarę oddalania się od źródła emisji. W badaniach [19], prowadzonych w okresie 1972-1973 w rejonie Petrochemii Płock, najlepszym wskaźnikiem zanieczyszczenia powietrza siarką okazały się rośliny o niskim zapotrzebowaniu na ten składnik (zboża). Zawartość siarki ogólnej i siarczanowej w glebie z doświadczeń lizymetrycznych potwierdza zasięg wpływu zanieczyszczeń, określony według składu chemicznego roślin. Autorzy odnotowali również dodatnią zależność pomiędzy stężeniem siarki w opadach atmosferycznych a zawartością w suchej masie roślin. Wysoką korelację między stężeniem dwutlenku siarki w powietrzu a zawartością S-SO_4 w roślinach uzyskano w wielu doświadczeniach ścisłych [31, 54, 79].

We wszystkich przytaczanych pracach autorzy wskazują na stosunkowo łatwe przejście SO_2 w S-SO_4 i dużą akumulację siarczanów w organizmach roślinnych.

W wielu wypadkach wykazywano prostą zależność pomiędzy stężeniem SO_2 w powietrzu a zawartością siarczanów w roślinie.

4.3. Czynniki warunkujące pobieranie i kumulację siarki przez rośliny

We wcześniejszym piśmiennictwie spotyka się również prace [24, 132], których autorzy nie widzą większego związku pomiędzy stężeniem dwutlenku siarki i siarczanów w powietrzu a zawartością tych ostatnich w masie roślinnej. Wnioski te wynikają na ogół z tego, że na poziom kumulacji siarczanów w roślinie wywiera wpływ wiele czynników. Do najważniejszych z nich należą: warunki klimatyczne, glebowe, pory roku, wiek roślin i liści [31, 46, 54, 72, 73, 121]. Wyniki wielu doświadczeń wazonowych i terenowych [46, 54, 79, 130] wskazują, że zwiększone nawożenie mineralne, w tym głównie azotem i potasem, znacznie obniża kumulację siarczanów w suchej masie.

O pobieraniu siarki z powietrza decyduje też jej ilość w pożywce. Udział jonu siarczanowego, pobranego z powietrza w całkowitej jego zawartości w roślinach jest znacznie niższy u roślin dobrze zaopatrzonych w ten składnik niż u organizmów odczuwających niedobór siarki [Gawliński 1969, Jensen 1973 za 100].

Chemiczna analiza roślin - pomimo znacznej rozbieżności poglądów na jej temat - może być w dużej mierze przydatna do oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza. Jak dotychczas, najwięcej prac dotyczy biotestu, określającego zależności pomiędzy stężeniem dwutlenku siarki w powietrzu a zawartością siarczanów w roślinie. Uzasadnione wydaje się przeprowadzenie większej liczby badań, związanych z określeniem związku pomiędzy stężeniem siarczanów i innych jonów w opadach atmosferycznych a ich koncentracją w roślinach. W celu zwiększenia porównywalności przeprowadzonych biotestów, należy wykonywać je na podstawie ujednoliconych kryteriów.

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Rozpoznanie wpływu kwaśnych deszczy na glebę i roślinę dokonano głównie na podstawie wyników badań zawartych w 132 pozycjach literatury naukowej, dotyczącej następujących zagadnień:

- wielkości emisji i imisji głównych zanieczyszczeń powietrza w Europie i w Polsce z uwzględnieniem osadzania opadu suchego i kwaśnych deszczów;
- wpływu kwaśnych opadów na różne ekosystemy;
- oddziaływania kwaśnych deszczów na właściwości fizykochemiczne i chemiczne gleby;
- zależności pomiędzy zanieczyszczeniem powietrza a składem chemicznym roślin.

Problem zanieczyszczeń pierwotnych a zwłaszcza dwutlenku siarki oraz tlenków azotu od dawna jest przedmiotem wielu opracowań. W Polsce ukazało się kilkadziesiąt prac z tego zakresu. W wielu pracach zwraca się uwagę na skład i dynamikę emitowanych zanieczyszczeń powietrza oraz na właściwości i zasięg kwaśnych opadów. Wskazuje się, że w Europie skupiska znacznego zakwaszenia opadów występują w południowej części Norwegii, Szwecji, Danii, Holandii, RFN, NRD, Czechosłowacji i w Polsce. Odczyn wody deszczowej z tych regionów wynosi przeciętnie pH 4,0-4,3.

Prognozy wykonane w Politechnice Warszawskiej i niezależnie w Polskim Towarzystwie Gleboznawczym wskazują na powiększanie się powierzchni kraju, zagrożonej kwaśnymi opadami dla roślin i zdrowia człowieka.

Stosunkowo dużo wyników badań dotyczy oddziaływania kwaśnych deszczów na ekosystemy leśne, w tym zagrożenia lasów w Europie i w Polsce oraz zakresu uszkodzeń i mechanizmów ich powstawania. W badaniach tych wskazuje się, że w okresie ostatnich 20 lat powierzchnia lasów szpilkowych objętych oddziaływaniem zanieczyszczeń powietrza wzrosła z 300 tys. ha do około 2 mln ha.

Podatność lasów na degradujące działanie zanieczyszczeń powietrza i w konsekwencji kwaśnych opadów wiąże się z długim okresem ich życia. Ale negatywny wpływ kwaśnych opadów na środowisko roślinne wiąże się przede wszystkim z występowaniem tzw. uszkodzeń pośrednich.

Duże znaczenie przywiązuje się też do zakwaszania deszczami wód powierzchniowych. Nasilenie tych procesów występuje głównie w USA, Kanadzie, Szwecji i Norwegii.

Największe powierzchniowo ekosystemy rolnicze są mniej rozpracowane pod względem narażania ich na skutki wpływu zanieczyszczeń gazowych i kwaśnych opadów. Szczególne znaczenie mają dotychczasowe badania wpływu kwaśnych deszczów na właściwości fizykochemiczne i chemiczne gleby. Dotyczy to głównie takich zagadnień jak: zakwaszenie gleby, aktywność biologiczna jak też mineralizacja substancji organicznej, wymywanie zasad wymiennych, uruchamianie glinu i innych substancji fitotoksycznych oraz zagrożenia związane ze stanem i regulacją odczynu gleb Polski.

Niektóre badania wskazują też na ciekawe zależności pomiędzy stopniem zanieczyszczeń atmosfery jako źródłem kwaśnych deszczów a składem chemicznym roślin. Okazuje się, że rośliny mogą w pewnych warunkach usuwać zanieczyszczenia powietrza, mogą też być wskaźnikami tego zanieczyszczenia.

Ogólnie można przyjąć, że dotychczasowe badania związane z kwaśnymi deszczami obejmowały:

- skład i przemiany emitowanych do atmosfery zanieczyszczeń oraz mechanizmy tworzenia się kwaśnych opadów;
- wielkości ogólnej emisji podstawowego czynnika zakwaszającego, tj. związków siarki w Świecie, Europie i w Polsce;
- określenie obszarów zagrożenia ekologicznego oraz mechanizmu i skali zagrożeń ekosystemów leśnych, rolnych i wód powierzchniowych;
- mechanizm oddziaływania szkodliwego SO_2 na rośliny i próby ograniczenia tego procesu;
- oddziaływanie kwaśnych deszczów na zakwaszenie gleb, aktywność biologiczną, mineralizację substancji organicznej, wymywanie zasad wymiennych, uruchamianie glinu i innych substancji fitotoksycznych w glebie;
- stan zakwaszenia gleb Polski oraz związane z tym problemy regulacji odczynu.

Dane literaturowe wskazują, że najsłabiej rozpoznane są zagadnienia dotyczące:

- udziału kwaśnych opadów w całokształcie czynników degradujących kompleks sorpcyjny i związki próchniczne w glebie oraz równowagę jonową w roślinie;
- odporności różnych jednostek glebowych Polski na zewnętrzne czynniki zakwaszające;
- wpływu kwaśnych opadów na masę plonu różnych gatunków roślin oraz możliwości doboru roślinnego wskaźnika stanu zanieczyszczenia powietrza substancjami degradującymi środowisko rozwoju roślin;
- zmiany składu chemicznego roślin pod wpływem atmosferycznych nośników zakwaszania gleb;

- możliwości doboru substancji mineralnych lub organicznych do ograniczania negatywnych skutków kwaśnych opadów na glebę i roślinę;
- selekcji odmian roślin uprawnych w kierunku ich odporności na skutki nadmiernego zakwaszania środowiska.

Aby wymienione zagadnienia mogły być naukowo efektywnie rozpracowywane, już w 1990 r. należałoby ustalić, w jakim stopniu będzie teoretycznie i praktycznie możliwym:

- wykorzystanie znajomości właściwości fizykochemicznych, chemicznych lub biologicznych gleb do opracowania wskaźników ich odporności na degradację, w szczególności powodowaną kwaśnymi opadami;
- określenie wskaźników roślinnych do oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza składnikami degradującymi chemicznie środowisko roślinne i glebowe;
- znalezienie substancji mineralnych lub organicznych ograniczających bezpośrednie i pośrednie negatywne skutki kwaśnych opadów na glebę i roślinę.

Rozstrzygnięcie sensu przyszłościowych badań w wymienionych zakresach może wskazać na możliwości opracowania efektywnych metod oceny zagrożeń kwaśnymi opadami środowiska glebowego i roślinnego oraz doboru sposobów zapobiegania czynnikom degradującym.

LITERATURA

- [1] Abrahamsen G., Hovland J., Hagver S.: Effects of acid rain and liming on soil organisms and the decomposition of organic matter. In Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems. T.C. Hutchinson and M. Haves Eds. Plenum Press, New York 1980, 341-362.
- [2] Ashenden T.W.: Effects of SO_2 and NO_2 pollution on transpiration in *Phaseolus vulgaris* L., *Envir. Pollut.*, 1979, 18, 1, 45-50.
- [3] Ashenden T.W.: The effects of long - term exposures to SO_2 and NO_2 pollution on the growth of *Dactylis glomerata* L. and *Poa pratensis* L., *Environ. Pollut.* 1979, 18, 4, 249-258.
- [4] Baath F., Berg B. i in.: Soil organisms and litter decomposition in a Scots pine forest - Effects of experimental acidification. In Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Exosystems. Hutchinson T.C., Haves Eds. Plenum Press, New York 1980, 375-380.
- [5] Bache D.H.: Particle transport within plant canopies, *Atmospheric Environ.* 1979, 13, 1275-1263 i 1681-1689.
- [6] Banwart W.L., Porter P.H., Hassett I.I., Walker W.M.: Simulated acid rain effects on yield response of two corn cultivars, *Agr J.* 1987, 79, 497-501.
- [7] Bell I.N.B., Clough W.S.: Depression of yield in rye grass exposed to sulphur dioxide, *Nature* 1973, 241, 47-49.
- [8] Bender J., Szalonek I.: Biologiczna aktywacja stref skażonych i możliwość ich racjonalnego zagospodarowania, *Arch. Ochr. Środ.* 1988, 1, 99-106.
- [9] Bernadzki E., Kamiński E., Sierpiński Z.: Zagrożenie lasów w Polsce, *Nauka Polska* 1983, 5, 23-30.
- [10] Bialic A.: Kwaśne deszcze w USA, *Aura* 1986, 1, 32-33.
- [11] Białobok S.: Szkodliwość zanieczyszczeń powietrza dla produkcji rolniczej i leśnej. Niektóre zagadnienia ochrony środowiska i krajobrazu w świetle aktualnych potrzeb kraju, *Mat. konf.*, Poznań 1986, 5-20.
- [12] Białobok S.: Zjawisko kwaśnych deszczów, *Kosmos* 1986, 1/190/, XXXV, 43-63.

- [13] Borkowska E.: Toksyczność glinu, *Wiadomości botaniczne* 1988, 32, 3, 157-166.
- [14] Breemen N.: Dissolved aluminum in acid sulfate soils and acid mine water, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 1973, 37, 694-697.
- [15] Breymeyer A., Uba L.: Monitoring ekosystemów i program ekologicznej kontroli stanu ekosystemów lądowych na obszarze Polski, *Człowiek i Środowisko* 1987, 11, 4, 471-495.
- [16] Capecki Z.: Gradacja zagrożenia lasów górskich i możliwości ich ochrony, *Sylvan* 1986, 2, 3, 13-23.
- [17] Charson R.I., Rodhe H.: Factors controlling the acidity of natural rainwater, *Nature* 1982, 295, 5851.
- [18] Chojnacki A.: Badania składu chemicznego wód opadowych w Polsce, *Pam. Puł.*, cz. I-1967, 24, cz. II - 1967, 29, 163-170, cz. III - 1967, 29, 171-184, cz. IV - 1968, 35, 163-172.
- [19] Chojnacki A., Pasternacki J.: Zawartość siarki w glebie i roślinie jako wskaźnik zanieczyszczenia siarką środowiska na przykładzie rejonu Mazowieckich Zakładów Petrochemicznych w Płocku, *Pam. Puł.* 1977, 67, 125-132.
- [20] Chudzyńska I.: Uleje, uścięce, *Przegl. Techn.* 1985, 4, 12-13.
- [21] Cole D.W., Johnson D.W.: Atmospheric sulfate additions and cation leaching in a Douglas fir ecosystems. *Water Resour. Res.* 1977, 13, 313-317.
- [22] Cotrufo C., Berry C.R.: Some effects of a soluble NPK fertilizer on sensitivity of eastern pine to injury from SO_2 air pollution, *For. Sci.* 1970, 1, 72-73.
- [23] Czuba R. i zespół pracowników COMN oraz ostchr.: Zawartość rozpuszczalnych form makroelementów w glebach Polski. Synteza wyników badań wykonanych przez ostchr. w latach 1965-1984, R/203/ Puławy 1985.
- [24] Dässler H.: Probleme der forstlichen Rauchschadenforschung, *Biol. Zbl.* 1963, 82, 217-228.
- [25] Dechnik I., Kaczor A.: Plonowanie roślin w warunkach zanieczyszczenia powietrza dwutlenkiem siarki, *PNR* 1985, 2/3, 61-68.
- [26] Eaton J.S., Likens G.E., Borman F.N.: Throughfall and stem flow in a northern hardwood forest. *J. Ecol.* 1973, 61, 495-508.
- [27] Erndt E.: Zanieczyszczenie wód opadowych w dorzeczu Brynicy, *Arch. Ochr. Środ.* 1986, 1-4, 109-123.
- [28] Evans L.S.: Botanical aspects of acidic precipitation, *Bot. Rev.* 1984, 50, 4, 449-490.
- [29] Evans L.S., Thompson K.H.: Comparison of experimental designs used to detect changes in yields of crops exposed to acidic precipitation, *Agr. J.* 1984, 76, 81-84.

- [30] Fabijanowski J.: Hodowla lasu wobec zagrożenia imisjami drzewostanów w górach, Sylwan 1986, 2/3, 53-66.
- [31] Faller N., Herwig K., Kühn H.: Die Aufnahme von Schwefeldioxyd ($S^{35}O_2$) aus der Luft, Plant and Soil 1970, 33, 177-191 i 283-295.
- [32] Fassbender H.W., Matzner E.: Zur Bildung von Basischen Aluminiumsulfaten im Boden. Mitt. Dtsch. Bodenkd. Ges. 1977, 25, 175-182.
- [33] Firestone i inni: Microbiol. response to acid deposition and effects on plant productivity. In Air Pollution and Acid Rains. The biological impact. Velburn A. Ed., New York 1988, 51-64.
- [34] Fotyma M., Jaglarz K.: Potrzeby i zaopatrzenie rolnictwa polskiego w nawozy wapniowe. Puławy 1986.
- [35] Fotyma M., Kern H. i inni: Potrzeby wapnowania i nawożenia gleb magnezem w zasięgu działania 17 OSTCHR (17 oddzielnych publikacji) wydanych w serii A przez IUNG w latach 1986 i 1987.
- [36] Fotyma M., Sroczyński W.: Propozycja alokacji pomiędzy województwa puli nawozów wapniowych i wapniowo-magnezowych w Polsce do roku 1990. Puławy 1986.
- [37] Fu-Hsian Chang, Aleksander M.: Effects of simulated acid precipitation on decomposition and leaching of organic carbon in forest soils, Soil Sci. 1984, 138, 226-235.
- [38] Gajek F.: Soil liming in Poland and its effectiveness. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 1987, 344, 85-110.
- [39] Galloway I.N., Likens G.E., Egerton E.S.: Acid precipitation in the northeastern United States: pH and activity, Science 1976, 194, 722-724.
- [40] Garber K.: Luftzerunreinigung und ihre Wirkungen, Gebr. Borntraeger., Berlin 1967.
- [41] Godzik S.: Pobieranie $^{35}SO_2$ z powietrza i rozmieszczenie ^{35}S u niektórych gatunków drzew. Badania porównawcze, Prace i studia, PAN 1976.
- [42] Godzik S.: Próba oceny wpływu zanieczyszczeń powietrza na lasy i gleby, Ochrona Powietrza 1987, 6, 156-160.
- [43] Godzik S., Poborski P., Szdzuł J.: Usuwanie zanieczyszczeń powietrza przez rośliny, Wiadomości Botaniczne 1985, 29, 3, 213-228.
- [44] Gottsche D.: Verteilung von Feinwurzeln und Mykorrhizen im Bodenprofil eines Buchen-und Fichtenbestandes im Solling. Diss. Fachbereich Biologie Univ. Hamburg 1972.
- [45] Grodzińska K.: Acidification of the bark as a measure of air pollution in southern Poland, Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. II 1971, 19 /3/, 189-195.

- [45a] Groterud O.: Lake acidification - a complex phenomenon elucidated by studies of fifteen lakes in Finnemarka, Southern Norway. *Norw. J. of Agr. Sci.* 1987, 1, suppl., 1-183.
- [46] Guderian R.: Untersuchungen über quantitative Beziehungen zwischen dem Schwefelgehalt von Pflanzen und dem Schwefeldioxydgehalt der Luft, *Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz.* 1970, 77, Teil I: 200-220, Teil II: 289-308, Teil III: 387-399.
- [47] Guderian R.H., Van Haut: Nachweis von Schwefeldioxidwirkungen an Pflanzen, *Staub* 1970, 30, 17-26.
- [48] Haugbotn O.: Effects of a local SO_2 - emitter on the chemical properties of soil. *Meld. Nov. Landbruks-høgsk.* 1976, 55 /8/, 1-18.
- [49] Heck W.W.: The use of plants as indicators of air pollution, *Air & Water Poll. Inst. J.* 1966, 10, 99-111.
- [50] Hüttermann A.: Symptome des Waldsterbens, *Allg. Forstzeitschr.* 1985, 4, 67-70.
- [51] Jäger H.J.: Wirkung von SO_2 - Begasung auf die Aktivität von Enzymen des Aminosäurestoffwechsels und den Gehalt freier Aminosäuren in unterschiedlich resistenten Pflanzen, *Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz.* 1975, 83, 3, 139-148.
- [52] Jaworski A., Skrzyszewski J.: Żywotność jodły w lasach karpackich, *Sylwan* 1986, 2, 3, 37-52.
- [53] Józefaciuk D.: Fizykochemiczne aspekty zmian odczynu gleby. *Praca doktorska AR Lublin* 1989.
- [54] Kaczor A.: Wpływ dwutlenku siarki we współdziałaniu z potasem na plonowanie i równowagę jonową w roślinach. *Annales UMCS, E*, 1983/84, XXXVIII/XXXIX, 253-265 (cz. I), 266-279 (cz. II) 1985, XL, 14, 133-142 (cz. III).
- [55] Kasina S.: Modyfikacja akcji pomiarowej zanieczyszczenia powietrza w odniesieniu do SO_2 , *Biul. IKS.* 1976, 6, 7, 17-22.
- [56] Kasina S., Kwiec J.: Chemiczne reakcje zanieczyszczeń atmosfery. *Aura* 1975, 5, 29.
- [57] Kassenberg A.: Obszary ekologicznego zagrożenia - nowa kategoria planistyczna, *Kosmos* 1986, XXXV, 1 (190).
- [58] Kaupenjohann M., Schneider B.U., Hantschel R., Zech W., Horn R.: Sulfuric acid rain treatment of *Picea abies* (Karst. L.): Effects on nutrient solution, throughfall chemistry and tree nutrition, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 1988, 151, 123-126.
- [59] Keller T.: Begriff und Bedeutung der "Latenten Immisionsschädigung", *Allg. Forst. u. Jagdztg* 1977, 148, 115-120.
- [60] Kenk G.: Zuwachsuntersuchungen in geschädigten Tannen - Beständen in Baden - Württemberg, *Allg. Forstzeitschr.* 1983 H, 26/27.

- [61] Kern H.: Acidity and CaCO_3 content in soils the agricultural acres of Poland. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 1987, 344, 45-58.
- [62] Kern H.: Odczyn i zawartość węglanu wapnia w glebach użytków rolnych Polski. R(201) Puławy 1985, 1-97.
- [63] Khanna Pk., Beese F.: The behavior of sulfate on salt input in podzolic brown eath. Soil Sci. 1978, 125, 16-22.
- [64] Kossakowski K.M.: Wpływ zakwaszenia wód na ryby. Wiadomości ekologiczne 1989, XXXV, 1, 61-72.
- [65] Kozłowski S.: Kierunki zmian w środowisku przyrodniczym, Kosmos 1986, XXXV, 1(190), 6-42.
- [66] Kreutzer K.: Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse ren Niederschlägen und Kalkung in Fichtenbeständen (*Picea abies* L. Karst), Forstwiss. Cbl. 1986, 4, 371-378.
- [67] Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M.: Energetyka a ochrona środowiska, Wyd. Nauk. Techn, Warszawa 1987.
- [68] Kulisz I.: Kwaśne opady i ich wpływ na środowisko, Wyd. Geolog., Warszawa 1988.
- [69] Liedholm H.: Zanieczyszczenia powietrza zagrożeniem dla lasów, Aura 1989, 1, 9-11.
- [70] Lilieholm B.C., Feagley S.E: Effects of simulated acid rain on soil and leachate acidification of Lexington silt loam. Soil Sci. 1988, 146, 44-50.
- [71] Linthurst R.A. (red.): Direct and indirect effects of acidic deposition on vegetation. Acid precipitation series, London 1984.
- [72] Markowski A., Grzesiak S., Pieńkowski S.: Wpływ neutralizacji dwutlenku siarki amoniakiem na wegetację kilku gatunków roślin, Ac. Agr. et Silv. s. Agr. 1974, XIV/2, 60-87.
- [73] Markowski A., Grzesiak S., Schramel M.: Susceptibility of six species of cultivated plants to sulphur dioxide under optimum soil moisture and drought conditions, Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sc. biol. 1974, 22, 892-904.
- [74] Materiały seminarium ekologicznego nt. "Zagrożenie lasów w Polsce", Katowice 1989.
- [75] Mayer R., Ulrich B.: Imput of atmospheric sulphur by dry and wet deposition to two central European forest ecosystems, Atm. Environ. 1978, 12, 375-377.
- [76] McMahon T.A., Denison P.J.: Empirical atmospheric deposition parameters - a survey, Atm. Environ. 1979, 13, 571-586.
- [77] Motowicka-Terelak T.: Siarka w glebach i roślinach (referat programowy), II Kr. Konf. nt. Wpływ zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi i siarką na przyrodnicze warunki rolnictwa, Puławy 1980.

- [78] Muranyi A., Redly M.: The susceptibility of Hungarian soils to acidification. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 1987, 344, 111-121.
- [79] Myszka A., Ginalski J., Kaczor A.: The reaction of barley and buck wheat nourished with various nitrogen forms to long - Lasting air pollution with sulphur dioxide, Polish J. of Soil Sci. 1983, XVI, 2, 121-129.
- [80] Nowicki M.: Główne źródła emisji zanieczyszczeń atmosfery na obszarze Polski, Ochrona Powietrza 1986, 4(114), 85-87.
- [81] Ochrona środowiska i gospodarka wodna 1987, Warszawa: GUS 1987.
- [82] Olszcek R. (red.): Zasoby glebowe i roślinne, PWRiL, Warszawa 1988.
- [83] Olszowski J.: The effect of fertilization on a pine forest ecosystem in an industrial region, Ekologia Polska 1976, 24, 3.
- [84] Overrein L.N.: Acid precipitation. Effects on forest and fish. Final report of SNSF project. Norregion Council for science and Industrial Resources Res., Oslo 1980.
- [85] Paluch J.: Problem zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego na terenie woj. katowickiego ze szczególnym uwzględnieniem obszaru GOP, Zesz. Nauk. AGH 1967, 155, 12.
- [86] Patalas Z.: Zagrożenie lasów, Kosmos 1980, XXXV, 1(190), 65-74.
- [87] Persson G. (red.): Acidification today and tomorrow. Swedish Ministry of Agriculture, Environment 82.Committee, Stockholm 1982.
- [88] Phillips T.P., Forster B.A.: Economic impacts of acid rain on forest, aquatic and agricultural ecosystems in Canada, Amer. J. Agr. Econ. 1987, 963-969.
- [89] Podwysocki I.: Światowy sukces polskiej techniki, Przegl. techn. 1969, 4, 1-5.
- [90] Ponnampetuma F.N., Loy T., Tianco E.M.: Redox equilibris in flooded soils. II. The manganese oxide systems, Soil Sci. 1968, 108 (1), 48-57.
- [91] Ponnampetuma F.N., Tianco E.M., Loy T.: Redox equilibris in flooded soils. I. The iron hydroxide systems. Soil Sci. 1967, 103 (6), 374-382.
- [92] Postel S.: Life, the great chemistry experiment, Natural History 1987, 96, 4, 42-48.
- [93] Priebe A., Klein H., Jäger H.J.: Role of polyamines in SO₂ - polluted pes plants. J. of Exp. Bot. 1978, 29, 1, 2, 1045-1050.
- [94] Roberts T.M., Clarke T.A., Ineson P., Gray I.R.: Effects of sulphur deposition and nutrient leaching in coniferous forest soils. In Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems. Hutchinson T.C., Havas M. Eds. Plenum Press, New York 1989, 381-393.

- [95] Sawicka E.: Wpływ zanieczyszczeń emitowanych przez elektrownię Turów na środowisko przyrodnicze, gleby i opady atmosferyczne, *Ac. Agr. et Silv. s. Silv.* 1982, XXI, 65-76.
- [96] Schmel G.A.: Particle and gas deposition - a review, *Atm. Envir.* 1980, 14, 983-1012.
- [97] Science news: Acid showers and damage to plants., 1987, 132, 158.
- [98] Singh B.R., Abrahamsen F., Stuanes A.: Effect of simulated acid rain on sulfate movements in acid forest soils, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 1980, 44, 78-80.
- [99] Siuta J.: Poznanie degradacji gleb warunkiem racjonalnego użytkowania i ochrony środowiska, *PNR* 1985, 4, 3-18.
- [100] Siuta J., Rejman-Czajkowska M. (red.): Siarka w biosferze, *PWRiL*, Warszawa 1980.
- [101] Skawina T., Szalonek I., Warteresiewicz M., Wąchałowski T.: Zastosowanie testu roślinnego do oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego SO_2 , *PNR* 1964, 3, 17-31.
- [102] Sroczyński J.: Wpływ zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego na zdrowie ludzi, *Wyd. PAN* 1988.
- [103] Stępniewska Z.: The relationship between soil redox processes and pH, *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 1987, 344, 137-145.
- [104] Stępniewska Z.: Właściwości oksydoredukcyjne gleb mineralnych Polski. *Problemy Agrofizyki* 1988, 56.
- [105] Strayer R.F., Alexander M.: Effect of simulated acid rain on glucose mineralization and some physicochemical properties of forest soils. *J. Environ. Qual.* 1981, 10, 460-465.
- [106] Tamm C.O.: Acid precipitation Biological effects in soil and on forest vegetation. *Am bio* 1976, 5-235-238.
- [107] Tamm C.O., Willander G., Povovic B.: Effects of applications of sulfuric acid to poor pine forests. In *Proceedings of the First Int. Symp. on Acid Precipitation and the forest Ecosystems*. Dochinger L.S., Seliga T.W. Eds. North. Forest Exp. Sta. US Dept. of Agric., Upper Pa 1975, 1011-1024.
- [108] Thomas M.D.: Air pollution with relation to agronomic crops, *Agr. J.* 1958, 5C, 545-550.
- [109] Tingey D.T., Rejnert R., Dunnig A., Heck W.: Vegetation injury from the interaction of nitrogen dioxide und sulphur dioxide, *Phytopathology* 1971, 61, 12, 1506-1511.
- [110] Trojano I., Heller L., Jacobson S.: Effects of added water and acidity of simulated rain on growth of field - grown radish, *Envir. Pol.* 1982, A, 29, 1-11.

- [111] Trüby P.: Saure Niederschläge - Gefahr für unsere Waldökosysteme?, Forst und Holzwirt 1980, 24, 503-506.
- [112] Ulrich B.: Production and consumption of hydrogen ions in the exo-system exosphere. In Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Eco-systems. Hutchinson T.C., Havas M. Eds. Plenum, New York 1989, 255-282.
- [113] Ulrich B.: Stabilität von Waldökosystem unter dem Einfluss des "Sauren Regens", All. Forst. Zeitsch. 1983, 26/27, 670-676.
- [114] Ulrich B.: Warum sterben Wälder?, DIG - Mitteilungen 1989, 1.
- [115] Ulrich B., Mayer R., Khanna P.K.: Chemical changes due to acid precipitation in a loess-derived soil in Central Europe. Soil Sci. 1980, 130, 193-199.
- [116] Unsworth M.H., Biseoc P.V., Pinekney H.R.: Stomatal responses to sulphur dioxide, Nature 1972, 239, 5373, 458-459.
- [117] Varallyay G., Redly M., Muranyi A.: Map of the susceptibility of soils to acidification in Hungary. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 1987, 344, 59-65.
- [118] VDI Kommission Reinhaltung der Luft. Entstehung und Wirkung säurehaltiger Niederschläge auf terrestrische Ökosysteme, Allg. Forstzeitschr. 1984, 6, 112-115.
- [119] Veith J., Schwertmann: Reaktionen von Ca-Montmorillonit und Ca-Vermiculit mit Kohlensäure. Z. Pfl. Bodenkd. 1972, 131, 21-37.
- [120] Wainwright M.: Effect of exposure to atmospheric pollution on microbiol. activity in soil. Plant and Soil 1980, 55, 198-204.
- [121] Warteresiewicz M.: Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza dwutlenkiem siarki na wybrane gatunki roślin w rejonie GOP-u, Arch. Ochr. Środ. 1979, 1, 95-166.
- [122] Warteresiewicz M.: Wpływ dwutlenku siarki na rośliny, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 1978, 205, 30-42.
- [123] Wasilewska J., Darnikiewicz T., Hercyk B.: Ocena jakości zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego wobec zachodzących przemian fizykochemicznych, Ochrona Powietrza 1986, XX, 4/114/, 87-90.
- [124] Wellburn A.: Air pollution and acid rain: the biological impact. New York 1988.
- [125] Wilson L.G., Bressan R.A., Filner P.: Light - dependent emission of hydrogen sulphide from plants, Plant Physiology 1978, 61, 2.
- [126] Wojciechowski I.: Zagrożenie środowiska przyrodniczego i rolnictwa, Wyd. AR, Lublin 1988.
- [127] Wondrausch A., Ginalski J., Malm I.: Wpływ częściowej neutralizacji dwutlenku siarki amoniakiem na rozwój i plonowanie roślin uprawnych, Roczn. Gleb. 1984, XXXV, 3-4, 107-115.

- [128] Woods F.W.: The acid rain, The Futurist 1987, I/II, 34-37.
- [129] Wunder W.: Starke Negativwirkung infolge Bodenung Gewässerkalkung in Schweden, Allg. Forstzeitschr. 1984, 33/34, 846.
- [130] Zahn R.: Über den Einfluss verschiedener Umweltfaktoren auf die Pflanzenempfindlichkeit gegenüber Schwefeldioxyd, Z. Pfl. Krank., V Pfl. Sch. 1963, 70, 81-95.
- [131] Ziegler I.: The effect of SO₂ pollution on plant metabolism, Residue Review 1975, 56.
- [132] Zinkernagel H.: Über den Wert der chemischen Bestimmung des Schwefelgehaltes in Blättern bei Rauchschadendiagnosen, Schriften. Ver. Wasser - Boden-u. Lufthyg. 1958, 13, 21-28.

I. Dechnik, J. Gliński, A. Kaczor, H. Kern

RECOGNITION OF THE IMPACT OF ACID RAINS ON SOIL AND PLANT

Summary

This is an extensive literature review based on 133 Polish and foreign scientific publications. The paper reports on magnitude of emission and imission of air pollutants both in Poland and in Europe, impact of acid rains on various ecosystems, physicochemical and chemical status of soils and interactions between air pollution and chemical composition of plants.

A great number of papers deals with the effect of acid rains on the forest ecosystems, and in particular on the range and mechanisms of forest degradation in Poland and in the entire Europe. The studies have shown that the area of coniferous forests damaged by acid rains in Europe has been increased from 300,000 ha to 2 million hectares in the past 20 years. Acid rains also play a significant role in the acidification of surface waters. A number of trails is being undertaken to increase the pH of surface waters by liming.

The largest agricultural ecosystems appeared to be less recognized as to their response to acid rains and gaseous pollutants. Therefore up-to-date studies on the effect of acid rains on the physicochemical and chemical properties of soils are of a special significance. Those studies comprise soil acidification, biological activity of affected soils, leaching of exchangeable bases, release and mobilization of aluminum and other phytotoxic substances.

The studies also pointed out that some plants can either reduce the air pollution or serve as indicators of this pollution.