

2.3.1 Síra v půdě

Celkový obsah síry v půdách kolísá ve značném rozmezí, většinou od 100 do 5000 ppm, tj. 0,01-0,5 % (FECENKO, LOŽEK, 2000). Písčité půdy však mohou obsahovat i méně než 100 ppm síry, zatímco organické půdy i nad 0,5 % (ZELENÝ, ZELENÁ, 1996). Na půdách humidnějších oblastí činí její celkový obsah 0,02-2 % (SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL, 1992), resp. 0,01-1,5 % (WAINWRIGHT *cit.* MENGEL, 1993). Podle posledních šetření MATULY (1999a) se množství celkové síry v ornici půd ČR pohybuje nejčastěji v rozmezí 85-250 mg S.kg⁻¹.

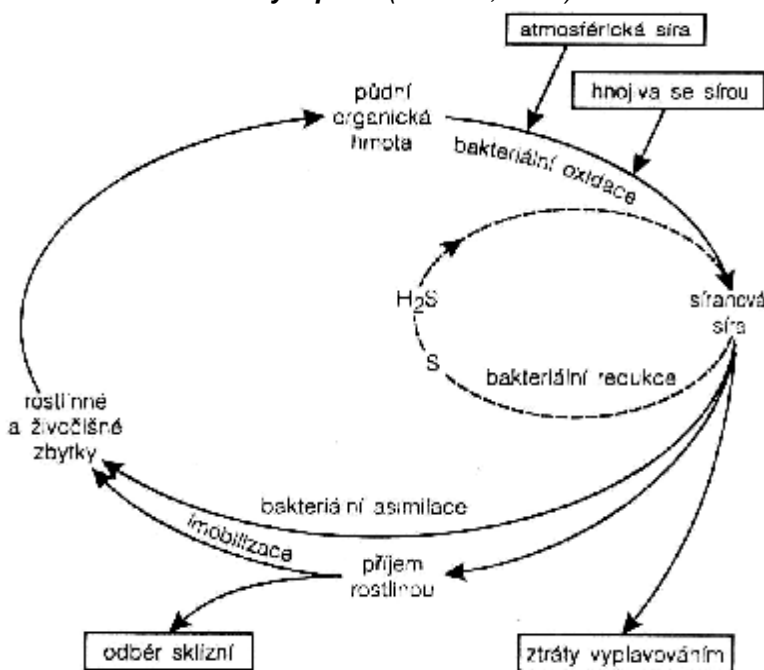
Významným faktorem ovlivňujícím obsah celkové síry v půdách je podloží, resp. matečná hornina. Vyvřelé horniny obsahují 0,02-0,3 % síry, přičemž bazické horniny vykazují větší množství než kyselé a nachází se zde převážně ve formě sulfidů Fe, Zn, Cu a Ni. Během zvětvávání jsou sulfidy oxidovány na sírany, takže v sedimentech se při aerobních podmínkách anorganicky vázaná síra vyskytuje téměř výhradně ve formě sádrovce (CaSO₄.2H₂O), který může obsahovat až 15 % síranové síry. Naopak při anaerobních podmínkách se síra v sedimentech nachází především v sulfidech železa (FeS, FeS₂).

Síra se v půdách vyskytuje obecně v anorganických a organických formách. Poměr mezi obsahem organické a anorganické síry v půdě značně kolísá a závisí zejména na půdním druhu a hloubce.

2.3.1.1 Anorganická síra

Anorganické sloučeniny síry se na celkovém obsahu síry v půdě podílejí 10-60 %. V závislosti na redoxních podmínkách se v nich síra vyskytuje v různých oxidačních stupních od -2 (sulfidy), 0 (elementární síra), +2 (thiosířany), +4 (siřičitany) až po +6 (sířany) (SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL, 1992; ZELENÝ, ZELENÁ, 1996; ERIKSEN *et al.*, 1998). V zemědělských půdách, kde jsou podmínky většinou aerobní, jsou dominantní a stabilní formou anorganické síry sířany a jen zanedbatelné procento reprezentují sloučeniny s nižším oxidačním číslem (BOHN *et al.*, 1986). V aridních oblastech se mohou v půdách nahromadit vysoká množství solí jako CaSO₄, MgSO₄ a Na₂SO₄ (MENGEL, KIRKBY, 1978). Koncentrace síranů v půdách se během roku mění v závislosti na atmosférických spadech, intenzitě mineralizace organických zbytků, dodávce hnojiv, míře vyplavení, příjmu rostlinami a mikrobiální aktivitě (obr. 2.8). Nízké hladiny síranů jsou obvykle pozorovány v zimním a jarním období v souvislosti s vyplavením, příjmem rostlinami a nízkou mírou mineralizace při nízkých teplotách (CASTELLANO, DICK, 1990; GHANI *et al. cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998). Podíl síranů na celkovém obsahu síry v půdě v rozmezí 10-15 % je popisován již HARWARDEM A REISENHAUEREM (1966), což potvrzují také výsledky analýz ornice hnědozemě IVANIČE A JEDLOVSKÉ (1989), kteří zjistili v průměru 19 % podíl síranové síry. Naproti tomu SCHNUG (1988) uvádí pro půdy Německa pouze 1,5 % lehce extrahovatelné síry z celkového množství síry v půdě.

Obr. 2.8 Koloběh síry v půdě (TANDON, 1991)



Sířany se vyskytují buď jako vodorozpustná sůl v půdním roztoku nebo jako sířany adsorbované na půdní koloidy. Míra retence síranů v půdě je závislá na charakteru koloidního systému, hodnotě pH, koncentraci sulfátů a obsahu ostatních iontů v půdním roztoku (HARWARD, REISENAUER *cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998). Sířany jsou adsorbovány hydratovanými oxidy železa a hliníku a hranami aluminosilikátů jílových částic (TURNER A KRAMER, 1991; HARWARD *et al. cit.* BLAIR *et al.*, 1994; PARFITT *cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998). Bylo zjištěno, že sířany jsou adsorbovány zejména elektrostatickými mechanismy (MARSCH *et al. cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998), ale významnou roli hraje také chemická sorpce náhradou za OH⁻ a H₂O (RAJAN *cit.* BOHN *et al.*, 1986; PARFITT, SMART *cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998). Množství adsorbovaných síranů závisí

jsou adsorbovány hydratovanými oxidy železa a hliníku a hranami aluminosilikátů jílových částic (TURNER A KRAMER, 1991; HARWARD *et al. cit.* BLAIR *et al.*, 1994; PARFITT *cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998). Bylo zjištěno, že sířany jsou adsorbovány zejména elektrostatickými mechanismy (MARSCH *et al. cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998), ale významnou roli hraje také chemická sorpce náhradou za OH⁻ a H₂O (RAJAN *cit.* BOHN *et al.*, 1986; PARFITT, SMART *cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998). Množství adsorbovaných síranů závisí

na povrchové ploše jílových minerálů a na povrchovém náboji, a proto vyšší obsah hliníku zvyšuje adsorpci aniontu (BOHN *et al.*, 1986). Adsorbované sírany jsou významnou frakcí zejména na kyselých půdách (NODVIN *et al.*, 1986), s klesající hodnotou pH jejich podíl roste a vrcholu dosahuje při pH = 4. Při těchto hodnotách pH je síran vázán s hydratovanými oxidy hliníku (např. Jurbanit: AlOHSO_4) a při hodnotách pH < 4 je adsorbován hlavně do hydratovaných oxidů železa (např. Jarosit: $[\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$). Tyto sloučeniny mají význam zvláště v extrémně kyselých půdách pod lesní vegetací nebo v rašelinných půdách (SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL, 1992) a také v hlubších horizontech půdního profilu (MATULA, 1999a). Většina zemědělských půd má však hodnotu pH daleko vyšší a s jejím nárůstem je přístupnost síranů zvyšována (MARTINI A MUTTERS, 1984). To potvrzují i výsledky CURTINA A SYERSE (1990), kteří zjistili, že v půdách Velké Británie a Irska s pH > 6 se všechny sírany nacházely v půdním roztoku. Bylo také dokázáno, že vápnění zvyšuje vyplavení síry (BOLAN *et al. cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998) následkem desorpce síranů a zvýšené mineralizace. V neposlední řadě je adsorpce síranů ovlivněna přítomností ostatních aniontů. Pevnost adsorpce aniontů v půdách je popisována v následujícím pořadí: $\text{OH}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- = \text{Cl}^-$ (TISDALE *et al. cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998). Ačkoliv adsorbované sírany hrají jen velmi malou roli pro přímou výživu rostlin sírou, mohou mít značný význam pro vyváženou bilanci síry v celém agroekosystému (ERIKSEN *et al.*, 1998).

V anaerobních podmínkách se půdní síra vyskytuje zejména ve formě sulfidů a při přechodu k aerobním půdním podmínkám dochází k postupné oxidaci. Jako meziproduct může být vytvořena elementární síra a dále až kyselina sírová, která může při absenci CaCO_3 způsobovat silné snížení hodnoty pH, v extrémních případech až na pH = 2 (SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL, 1992).

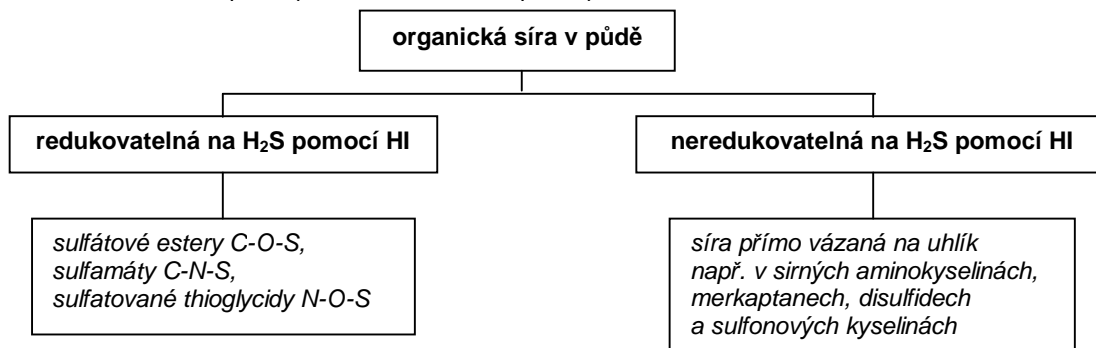
2.3.1.2 Organická síra

Až více než 95 % veškeré síry v půdě je vázáno organicky, takže pro rostliny přístupná forma síry tvoří pouze nepatrnou část jejího celkového množství v půdě (FRENEY, 1967, 1986; TABATABAI, BREMNER, 1972; TABATABAI, 1982; ANDERSON *et al.*, 1992; GERMIDA *et al.*, 1992; SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL, 1992; GOLOV, 1994). Jak se předpokládalo, organická frakce síry pozitivně koreluje s obsahem organických látek v půdě, ale výjimkou mohou být půdy zasolené, vápenité nebo zamokřené, kde se může vyskytnout vysoká hladina anorganických forem síry (GERMIDA *et al.*, 1992), a proto bývá celkový podíl organické síry uváděn v rozpětí 40-90 % (FECENKO, LOŽEK, 2000).

STEVENSON (1986) se zabýval vzájemnými vztahy mezi uhlíkem, dusíkem a sírou v půdní organické hmotě a pro zemědělské půdy uvádí hodnoty poměru C:N:S v průměru 107:7,7:1, podobně jako např. FRENEY (1986) 100:7,7:1. Přitom existuje užší korelace mezi N a S než mezi C a S (TABATABAI, BREMNER, 1972). Odchytky mezi jednotlivými půdními typy jsou vysoké a tyto vzájemné vztahy se liší také mezi různými půdními organickými frakcemi (BETTANY *et al.*, 1979). Vzhledem k tomu, že organické formy tvoří převážnou část celkového množství síry v půdě, můžeme tyto hodnoty porovnat s poměrem celkových obsahů C:N:S v půdách ČR, které uvádí MATULA (1999a) v rozpětí 78-126 : 8-13 : 0,5-1,5.

Organická síra se v půdě nachází v rozmanitých sloučeninách jako jsou sirmé aminokyseliny, methionin a cystein, cholinsulfát, sulfolipidy, sulfonové kyseliny a sulfátované polysacharidy (FRENEY, 1986). Půdní organickou hmotu obsahující síru lze rozdělit podle mnoha hledisek (ERIKSEN *et al.*, 1998). Tradiční způsob separace organické síry v půdě se provádí podle reakce s redukčními činidly (TABATABAI, 1982). Tímto způsobem byly získány dvě skupiny sirmých organických sloučenin - viz obr. 2.9.

Obr. 2.9 **Rozdělení organických forem síry v půdě** - zpracováno podle FRENEYE (1967, 1986), SJÖQVISTA (1994) a ERIKSENA *et al.* (1998)

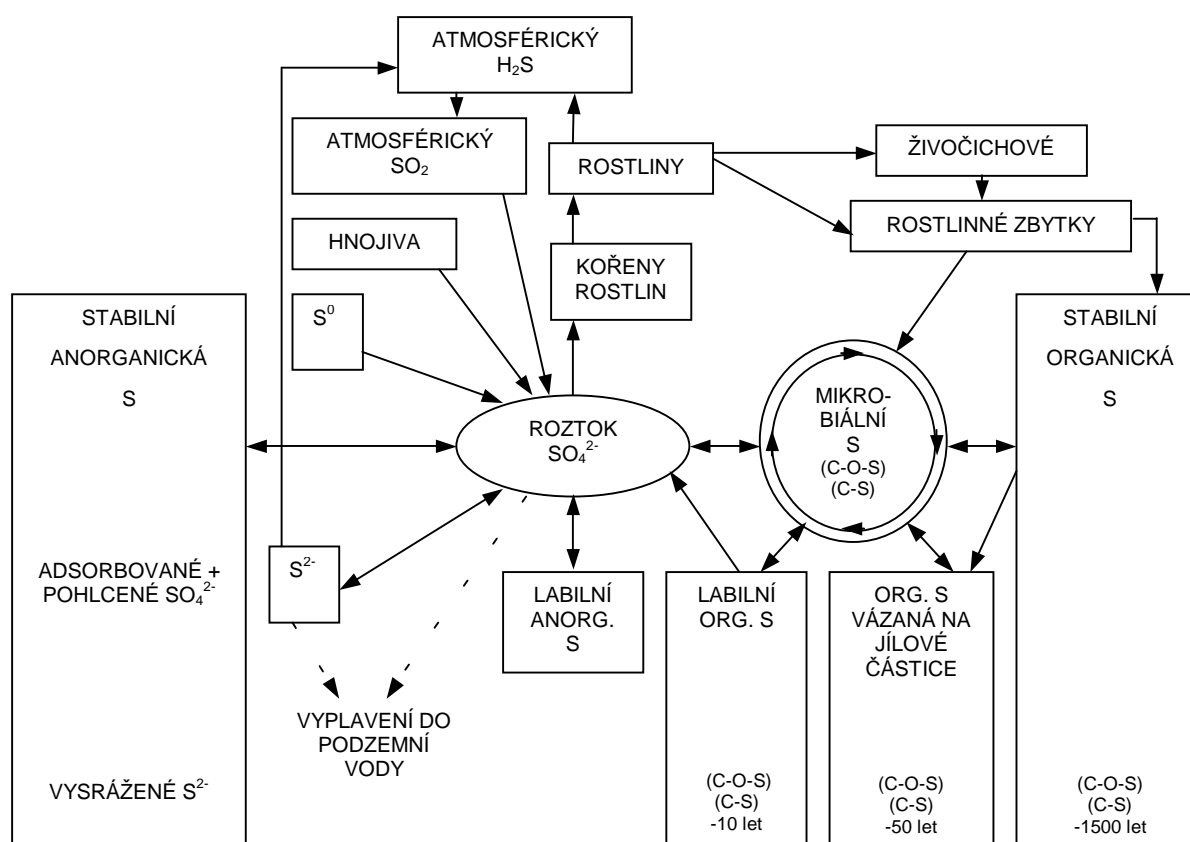


Sírné sloučeniny redukovatelné kyselinou jodovodíkovou tvoří podle STEVENSONA (1986) 30-60 % organické síry v půdě a tvorbu jejich dominantního podílu, sulfátových esterů, popisují např. FITZGERALD A STRICKLAND (1982).

Důležitou roli v přeměnách půdní organické hmoty hraje také síra v mikrobiální biomase (obr. 2.10), jejíž podíl na celkové organické síře zemědělských půd činí podle CHAPMANA (*cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998) 0,9-2,6 %, což koresponduje s ostatními autory udávajícími rozpětí 1-4 % (SAGGAR *et al.*, 1981; BANERJEE *et al.*, 1993). Výsledky WU *et al.* (1993) ukazují, že síra je v případě imobilizace mikrobiální biomasou přímo transformována do půdní organické hmoty a je tak pro rostliny nepřístupná, dokud není remineralizována.

Část půdní organické síry (0,5-1,5 %) může také přecházet do půdního roztoku, kde činí 15-40 % celkové síry půdního výluhu (NGUYEN, GOH, 1992a,b).

Obr. 2.10 **Koncepční diagram koloběhu síry** (KROUSE *et al.*, 1991)



2.3.1.3 Transformace síry v půdě

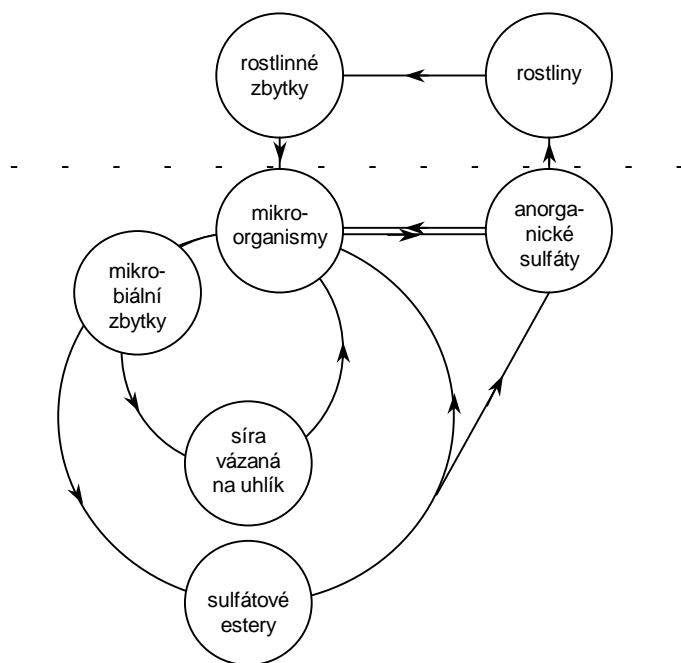
Za transformaci síry v půdě, jako je mineralizace, imobilizace, oxidace a redukce, jsou zodpovědné hlavně mikrobiální procesy (obr. 2.10) ovlivňované teplotou, vlhkostí, půdní reakcí a přístupností substrátu.

Oxidaci H_2S a elementární síry v půdě, tzv. sulfurikaci, provádějí fotosyntetizující a chemolitotrofní bakterie. Oxidace se odehrává buď bezbarvými sírnými bakteriemi (v půdě rod *Thiobacillus*, v bahně rody *Beggiatoa*, *Thiotrix*, *Thiospirillum*, *Thiophysa*) anebo anaerobně fotosyntetizujícími purpurovými nebo zelenými sírnými bakteriemi (čeleď *Thiorhodaceae*, *Chlorobacteraceae*). Hlavními zástupci bakterií účastnících se **redukčních pochodů** s produkcí H_2S , nazývajících se desulfurikace, jsou bakterie rodu *Desulfovibrio* (MENGEL, KIRKBY, 1978; LOŽEK *et al.*, 1998).

V zemědělských půdách je hlavní pozornost upřena na uvolňování anorganických, pro rostliny přístupných, síranů z organické hmoty. MCGILL A COLE (1981) navrhli koncepční model koloběhu organického C, N, S a P přes půdní organickou hmotu, ve kterém mineralizace síry zahrnuje dva typy dějů: biologickou a biochemickou mineralizaci. **Biologická mineralizace** je řízena mikrobiální potřebou organického uhlíku pro získání energie a síra uvolněná jako síran je vedlejším produktem oxidace C na CO_2 . Při **biochemické mineralizaci** je uvolňování síry vázané v sulfátových esterech katalyzováno extracelulárními enzymy.

Na obr. 2.11 je schematicky znázorněna úloha síry vázané na uhlík (C-S) a sulfátových esterů (C-O-S). Mineralizace C-S síry je přímo závislá na mikrobiální aktivitě, sulfátové estery mohou být pohotově hydrolyzovány sulfatázovými enzymy v půdě, a proto je biochemická mineralizace kontrolována spíše zásobou síry než potřebou energie.

Obr. 2.11 **Schematické znázornění vzájemných vztahů koloběhu uhlíku a síry v systému půda - rostlina** (podle MCGILLA A COLEHO, 1981)



Původně se předpokládalo, že vzhledem k úzkému vztahu mezi sírou a dusíkem v organické hmotě by měl také poměr mineralizovaného N a S odpovídat poměru N:S v půdní organické hmotě (WALKER *cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998; WHITE *cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998). Výsledky jsou však v rozsahu od mnohem širšího (KOWALENKO, LOWE *cit.* FRENEY, 1986) k užšímu (TABATABAI, AL-KHAFAJI, 1980) poměru N:S v produktech mineralizace, což není vzhledem k popsaným dvěma mechanismům (MCGILL, COLE, 1981) nijak překvapující.

Názory na labilitu forem půdní organické síry se liší. Výsledky BETTANY *et al.* (1973) ukazují, že sulfátové estery jsou nejlépe rozložitelnou sírnou organickou hmotou, kdežto např. GHANI *et al.* (1991) zjistili, že síra vázaná na uhlík, především ve formě aminokyselin, přispívá nejvíce k obsahu mineralizované síry v půdě.

Hydrolyzu sulfátových esterů v půdě obstarávají enzymy sulfatázy, pomocí nichž je uvolňován síran (SPEIR, ROSS, 1978; GERMIDA *et al.*, 1992).

Jejich hlavními zdroji v půdě jsou bakterie a houby, kořeny rostlin a také moč savců (FITZGERALD *cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998). Sulfatázy jsou klasifikovány podle sulfátových esterů, které hydrolyzují a hlavními skupinami jsou: aryl-, alkyl-, steroid, gluko-, chondro- a mycosulfatázy, ale pouze arylsulfatázy byly v půdě měřeny (GERMIDA *et al.*, 1992). Faktory ovlivňující aktivitu arylsulfatázy v půdě byly studovány mnohými autory (např. SJÖQVIST, 1994). Optimální pH této reakce leží mezi 5,5 a 6,5 a její aktivita pozitivně koreluje s obsahem organické hmoty.

Množství mineralizované síry tvořilo podle výzkumů ERIKSENA (1994) ročně 1,7-3,1 % z organické síry v půdě ve shodě s ostatními autory, kteří zjistili mineralizaci síry 0,5-3,0 % (FRENEY, 1986; KEER *et al. cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998). Čistá mineralizace je podle ERIKSENA *et al.* (1995) průkazně ovlivněna mikrobiální aktivitou, systémem obhospodařování a především typem půdy.

Významné jsou také **imobilizační pochody**, při kterých může být síran velmi rychle zpětně zabudován do organických forem. Jsou řízeny opět mikrobiální aktivitou a značně ovlivněny druhem substrátu. Imobilizace síry pozitivně koreluje s poměrem C:S v substrátu a přidavkem organických

uhlíkatých látek s obsahem síry nižším než 0,13 % se značně zvyšuje inkorporace síranů do organických sloučenin. Zaorávka slámy obilnin, které mají široký poměr C:S, může tedy během krátké doby zvýšit imobilizaci síry a snížit její dostupnost rostlinám (WU *et al.*, 1995; ERIKSEN, 1997a; CHAPMAN, 1997; TLUSTOŠ *et al.*, 2001).

2.3.1.4 Dynamika síry v půdě

Přestože je valná většina síry v půdě v organických vazbách, nejvyšší dynamiku změn obsahu vykazuje anorganická frakce.

Ztráty síry z půdy

Jednou z hlavních příčin úbytku síry v půdách zejména humidních regionů je její **vyplavování ve formě síranu**. Tato forma se v půdě nachází jako nerozpustná, vodorozpustná nebo adsorbovaná frakce. Nerozpustná frakce je jen nepatrně vyplavována a není přístupná pro rostliny. Někdy se vyskytuje na vápencových půdách, kde je blokována v chemické vazbě s uhlíkatým vápenatým (WILLIAMS, STEINBERGS, 1962). Vodorozpustná frakce je velmi mobilní a může být vyplavena, adsorbována, imobilizována nebo přijata rostlinami, zvláště v jarním a letním období, kdy jsou aktivní kořeny. Třetí frakcí je adsorbovaný síran, jehož množství určuje diference mezi obsahem síry v půdách při podobných srážkových poměrech (TISDALE *et al.*, 1986). Mezi hlavní faktory ovlivňující stupeň vyplavování patří zvláště půdní textura, způsob obdělávání (oseto nebo úhor), hnojení sírou, intenzita mineralizace, zvětrávání, imobilizace a řada dalších půdních procesů. Roční ztráty vyplavením se podle odhadů pohybují od 1-60 kg.ha⁻¹ (ERIKSEN *et al.*, 1998), jsou však dokumentovány i ztráty síranů vyplavením z ornice v hodnotách přes 100 kg S.ha⁻¹.rok⁻¹ (MATULA, 1999a). Průměrné údaje v Německu i u nás se pohybují kolem 50 kg S.ha⁻¹.rok⁻¹ (ŠILAR, 1973; SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL, 1992).

Z dalších možností jsou to ztráty půdní erozí, které jsou na půdách v oblasti mírného klimatu pouze kolem 0,1 kg S.ha⁻¹ za rok (TILL *cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998), povrchovým smyvem (SMITH *et al. cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998) nebo ztráty plynné, které mohou činit u hnojených půd 2-3 kg.ha⁻¹ (ERIKSEN *et al.*, 1998).

Ke snížení obsahu síry v půdě dochází i jejím **odběrem pěstovanými plodinami**. Náročnost na síru, vyjádřená odběrem nadzemní hmotou rostlin, se pohybuje mezi 10 až 90 kg S.ha⁻¹ (MATULA, 1999a). Vysoké fyziologické požadavky na přísun síry mají plodiny z čeledi *Brassicaceae* (MENGEL, KIRKBY, 1978; SCHNUG *cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998). Travniny mají střední požadavky, zatímco obilniny a většina kořenových plodin spíše nižší. Plodiny s vysokými nároky mohou přijmout 70-90 kg S.ha⁻¹, zatímco trávy a pšenice přijímají výrazně nižší množství, 20-30 kg S.ha⁻¹ (SCHMALENBACH *et al.*, 1997; JORDAN, ENSMINGER *cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998; MATULA, 1999a). Pro výnos obilnin 3,5 t.ha⁻¹ uvádí FECENKO (*cit.* FECENKO, LOŽEK, 2000) potřebu síry 10,2-13,6 kg.ha⁻¹. PEDERSEN *et al.* (*cit.* BLOEM, 1998) doporučuje pro obilniny aplikovat dávku 10-20 kg S.ha⁻¹ a PAULSEN A SCHNUG (1996) až 30 kg S.ha⁻¹.

Vstupy síry do půdy

Mezi faktory obohacující půdní prostředí o síru řadíme atmosférické depozice, minerální a organická hnojiva, popř. podzemní a závlahovou vodu.

2.3.2 Zdroje síry pro rostliny

2.3.2.1 Tradiční zdroje síry

Síra je geogenicky hojný prvek (CLARK *cit.* SCHNUG, HANEKLAUS, 1998) a v přírodě se vyskytuje v různých formách. Je jednou z mála látek, které se v přírodě vyskytují v elementární podobě. Vyskytuje se také jako sloučenina s dalšími prvky ve formě sulfidů, síranů nebo organických látek v sedimentárních, metamorfovaných a vyvěřelých horninách (viz také kap. 2.3.1) nebo fosilních palivech (BIXBY *et al. cit.* CECCOTTI *et al.*, 1998).

2.3.2.2 Atmosférické depozice

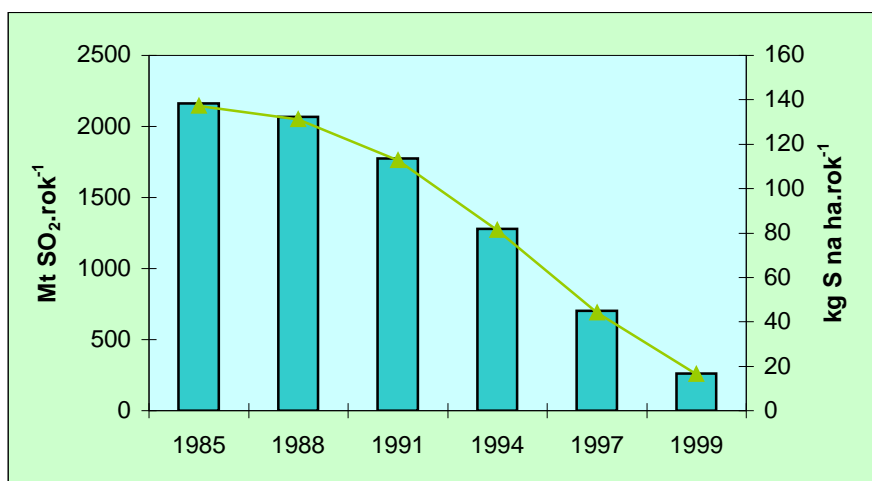
Významným a v posledních desetiletích postupně téměř jediným zdrojem síry byly pro rostliny sírné atmosférické spady. Atmosférická síra byla zpět na zemský povrch dodávána buď suchou depozicí jako SO₂ nebo mokrou depozicí jako SO₄²⁻ rozpuštěný ve srážkové vodě. Tyto formy byly rostlinami přijímány přímou adsorpcí povrchem listů (OLSEN *cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998) nebo následně kořeny z půdy.

V Evropě a Severní Americe nastal růst průmyslových exhalací na začátku minulého století s rozvojem průmyslu a intenzivním spalování fosilních paliv. Roční emise SO₂ postupně narůstaly s výjimkou poklesu ve 20. a 30. letech. Výrazný vzestup byl pak pozorován po 2. světové válce a vrchol byl zaznamenán ve Velké Británii v roce 1969 a v Německu v roce 1972 (MCGRATH, ZHAO, 1995; BETTELHEIM, LITTLER *cit.* DÄMMGEN *et al.*, 1998; HÄBERLE, HERMANN *cit.* DÄMMGEN *et al.*, 1998).

Následný výrazný pokles, zejména díky odsíření tepelných elektráren, byl pozorován v celé západní Evropě. Jednotlivé státy tohoto regionu vykázaly v letech 1980-1987 pokles emisí oxidu siřičitého o 21 až 58 % (CECCOTTI, 1996) a v 90. letech činil přísun síry z atmosféry již jen 10-20 kg S.ha⁻¹ (DARWINKEL, KUSTERS, 1998; ERIKSEN *et al.*, 1998; PEDERSEN *et al.*, 1998).

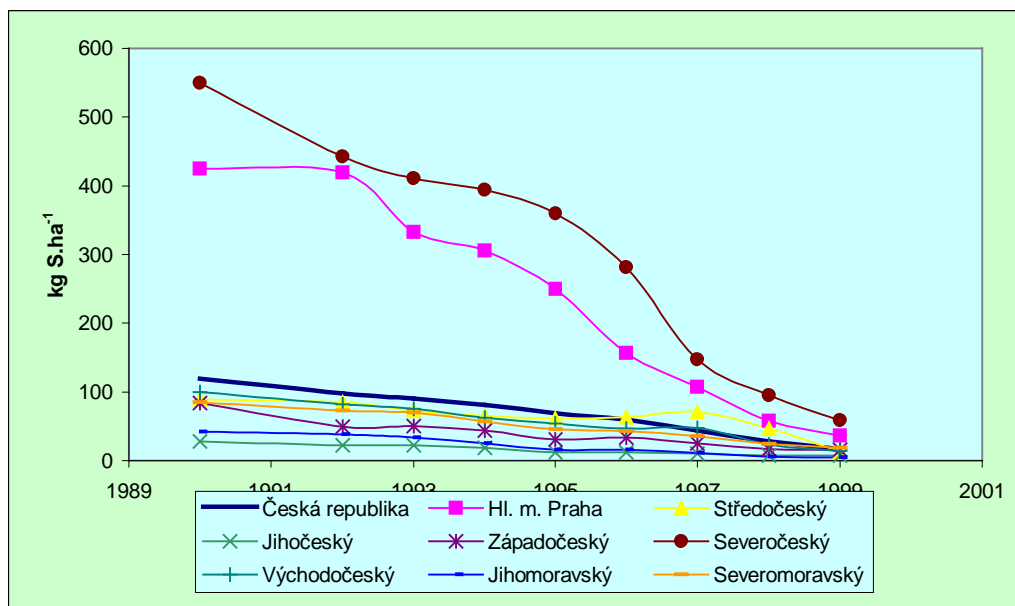
Také ve střední Evropě došlo v polovině 80. let k obratu směrem k jejich postupné redukci (SCHNUG, 1991), což pro Českou republiku dokumentuje Statistická ročenka životního prostředí ČR (ANONYM, 1997), popř. PREININGEROVÁ (1994). Poslední údaje ukazují, že celkové emise SO₂ poklesly v letech 1986-1999 o 88 %, a to ze 138 kg S.ha⁻¹ na 16,5 kg S.ha⁻¹ - viz graf 2.5 (ANONYM, 1999b; ZELENÝ, ZELENÁ, 1999; ANONYM, 2000).

Graf 2.5 **Vývoj celkových emisí SO₂ ze stacionárních zdrojů (REZZO 1-3) po roce 1985**



Jednotlivé regiony ČR vykazují stále značné rozdíly, což zachycuje graf 2.6 a obr. 2.12. Zatímco v severočeském kraji připadlo v roce 1999 na hektar 58 kg síry, v jihočeském a jihomoravském se emise pohybovaly pouze mezi 5-7 kg S.ha⁻¹, což je množství menší než jaké potřebuje většina plodin k optimálnímu růstu a odpovídajícímu výnosu bez přihlídnutí k množství každoročně vyplavené síry (ANONYM, 2000).

Graf 2.6 **Měrné emise síry ze stacionárních zdrojů (REZZO 1-3) v České republice podle bývalých krajů (ANONYM, 1999b; ANONYM, 2000)**

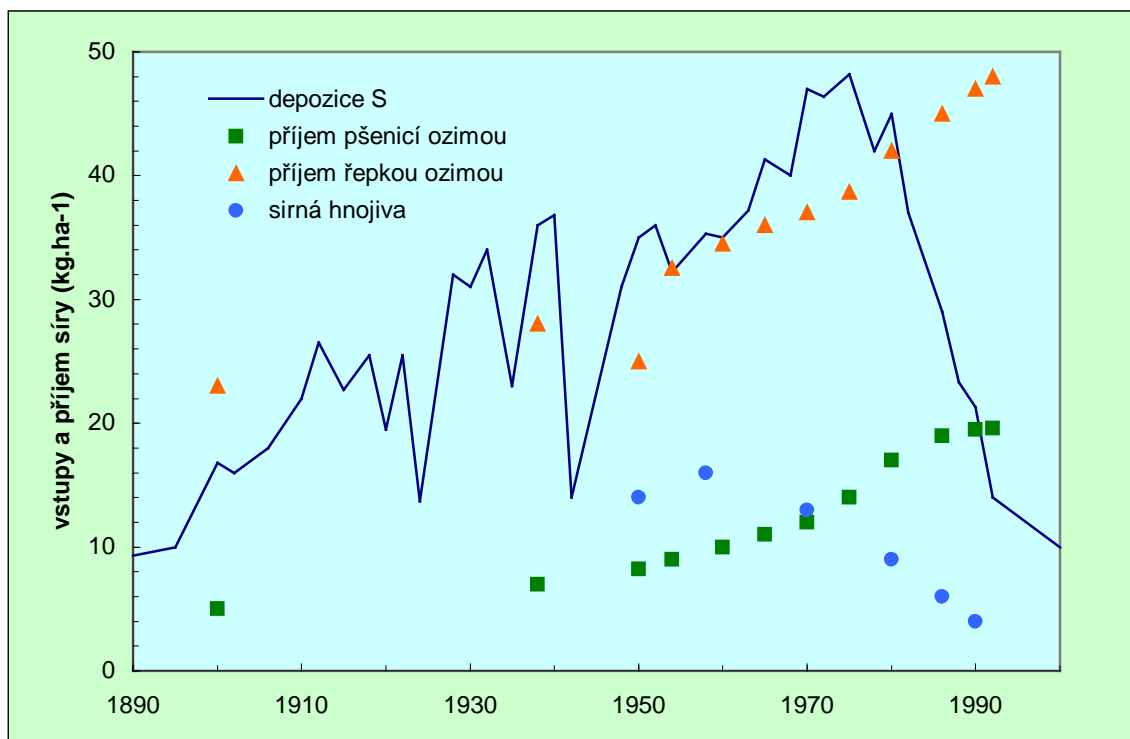


SCHNUG *et al.* (1993a) uvádí, že pokud překročí požadavky rostlin na síru úroveň spadů, objeví se na těchto rostlinách následně symptomy deficitu. Konkrétně v německém zemědělství není průměrná potřeba řepky olejné pokrývána atmosférickou depozicí již od roku 1981 (SCHNUG, 1988) a u ozimé pšenice od roku 1990 (SCHNUG *et al.*, 1993b) – viz graf 2.7.

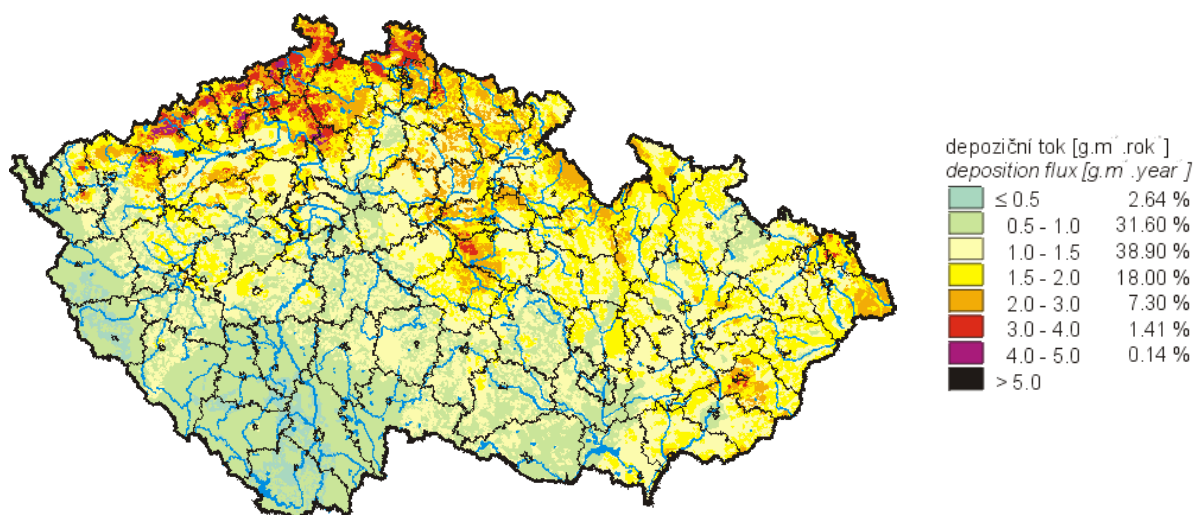
Vzhledem k tomu, že v období intenzivního příjmu síry rostlinami tvoří sírné depozice pouze 30 % z celkových spadů síry, je na půdách s nižší retenční kapacitou větší část síry vymývána (ERIKSEN *et al.*, 1998). Uvážíme-li k tomu sezónní výkyvy sírných depozic, které vykazují v zimním období o 20 % vyšší hodnoty než celoroční průměr (BARRETT, BERGE *cit. DÄMMGEN et al.*, 1998), stává se otázka deficitu síry u kulturních plodin vysoce aktuální.

Pokud mají výnosy a kvalita plodin podle současného trendu trvale udržitelného zemědělství zůstat zachovány na nynější úrovni, musí být redukce atmosférické síry nahrazena alespoň z části hnojením (SCHNUG, 1991; CECCOTTI, MESSICK, 1994; SCHNUG, HANEKLAUS, 1994).

Graf 2.7 **Dodávka síry atmosférickou depozicí a minerálními hnojivy a průměrný příjem síry ozimou řepkou a ozimou pšenicí v německém zemědělství (SCHNUG, 1993a)**



Obr. 2.12 **Pole celkové roční depozice síry v roce 1998 (ANONYM, 1999a)**



2.3.2.3 Minerální hnojiva

Další příčinu nízké pozornosti věnované síře, jako rostlinné živině, lze v posledních desetiletích spatřovat v její aplikaci jako doprovodného prvku v řadě běžně používaných dusíkatých, fosforečných nebo draselných hnojiv. Jako příklad lze uvést síran amonný, jednoduchý superfosfát nebo síran draselný.

V bývalé ČSSR se v letech 1966-1968 aplikovalo ročně v průměru 263 102 tun síry v minerálních hnojivech (ŠILAR, 1973). Z tohoto množství připadalo 54 % na fosforečná hnojiva (hlavně superfosfát) a 34 % na dusíkatá hnojiva (zejména síran amonný). Půda byla tedy ročně obohacována 37 kg síry na hektar z minerálních hnojiv (ZELENÝ, ZELENÁ, 1996, 1999).

Podobná situace byla i v zemích západní Evropy, avšak vývojem vysoce koncentrovaných hnojiv typu NPK (tzv. "bezbalastních") s nepatrným nebo nulovým obsahem síry v letech 1960-1970 došlo k rapidnímu poklesu spotřeby tohoto prvku v minerálních hnojivech (CECCOTTI *et al.*, 1998; ERIKSEN *et al.*, 1998), a to např. v Irsku v letech 1965-75 až o 80 % (MURPHY *cit.* ERIKSEN *et al.*, 1998). Nižší aplikace síry v minerálních hnojivech byla umocněna také poklesem jejich spotřeby v celé Evropě (CECCOTTI, MESSICK, 1994), který byl v České republice díky společenským změnám a liberalizaci cen daleko dramatičtější. Konkrétně byl zaznamenán pokles spotřeby tzv. čistých živin z 266,7 kg N, P₂O₅ a K₂O na 1 ha zemědělské půdy v roce 1983 až na 65 kg č.ž..ha⁻¹ v roce 1991 (MEZULIANIK, 1992). V průběhu minulého desetiletí se spotřeba pohybovala v rozmezí 65,6-82,8 kg č.ž..ha⁻¹ a poslední údaj za rok 2000 činí 75,9 kg č.ž..ha⁻¹ (KLÍR, 2001). Tento vývoj dospěl až do situace, kdy snížené vstupy síry z atmosféry a minerálních hnojiv (DÄMMGEN *et al.*, 1998) již nestačily krýt rostoucí potřeby kulturních plodin, jak uvádí graf 2.7, a rostliny začaly vykazovat symptomy deficitu.

Tento stav se začíná postupně odrážet i v současně používaném sortimentu minerálních hnojiv. Hlavními zdroji síry ovšem zůstávají v celosvětovém měřítku tradiční hnojiva jako síran amonný, jednoduchý superfosfát a síran draselný – viz tab. 2.5 (CECCOTTI, 1994).

Síran amonný je u nás dnes nejrozšířenějším hnojivem se sírou. Při porovnávání s kiesseritem a sádrou bylo jeho aplikací dosaženo největšího zvýšení výnosu (ARMBRUSTER *et al.*, 1993) a nejúčinnější byl také v pokusech s pšenicí ve srovnání se superfosfátem, sádrou, elementární sírou a pyrity (SINGH, CHHIBBA, 1991).

Tab. 2.5 *Dodávka síry v minerálních hnojivech v letech 1993-1994 (CECCOTTI et al., 1998)*

| Minerální hnojivo | obsah síry (%) | spotřeba (tis. t) | |
|------------------------------|----------------|-------------------|--------------|
| | | svět | Evropa |
| síran amonný | 24 | 2775,2 | 273,6 |
| jednoduchý superfosfát | 12 | 3615,6 | 92,4 |
| trojitý superfosfát | 1 | 108,1 | 13,6 |
| fosforečnan amonný | 2 | 348,8 | 0,4 |
| vícesložková hnojiva | různý | 1836,3 | 381,3 |
| síran draselný | 18 | 253,3 | 39,6 |
| ostatní | různý | 57,4 | 30,2 |
| celková spotřeba síry | | 8994,7 | 830,7 |

V našich podmínkách byl donedávna významným zdrojem síry **jednoduchý superfosfát** s obsahem 9-12 %, který však téměř zmizel z trhu. Dnes u nás používaná fosforečná hnojiva většinou neobsahují příliš mnoho síry (BALÍK *et al.*, 1999), avšak v zahraničí se vyrábí i superfosfát obalovaný sírou s obsahem 27-45 % S (TOMÁŠ, 1998). CECCOTTI *et al.* (1998) uvádí, že v roce 1995 tvořila fosforečná hnojiva 52 % celosvětově spotřebované síry.

Dříve také běžně používaný **síran draselný** se vzhledem k jeho cenové náročnosti aplikuje v omezeném množství. Obsahuje 18 % síry a využívá se hlavně na hnojení plodin citlivých na chlór (TOMÁŠ, 1998).

Již v 19. století bylo u nás doporučováno hnojení **sádrou**, zejména pro pěstování jetele na semeno (DUCHOŇ, 1948). Později se s nástupem síranových forem hnojiv a superfosfátu, který obsahuje 50 % sádry, její spotřeba omezila (DUCHOŇ, HAMPL, 1959). Dnes lze pozorovat návrat k jejímu používání, obsahuje 12-18 % síry a měla by se aplikovat na půdy s optimální půdní reakcí (RICHTER *et al.*, 1999).

Jako odpad při výrobě dvojitého superfosfátu nebo kyseliny fosforečné byla získávána **fosfosádra** s obsahem síry 8-10 %. Tento produkt však nenabyl širšího uplatnění i přes jeho pozitivní vliv na fyzikální vlastnosti půdy (DUCHOŇ, HAMPL, 1959; TOMÁŠ, 1998). Použitím fosfosádry jako zdroje síry pro pícniny na Floridě se zabýval RECHCIGL (1992) a jako zdroj síry je využívána také v zemědělství Indie (TANDON, 1992).

Kromě popsaných klasických minerálních hnojiv jako zdrojích síry pro rostliny se v poslední době zvyšuje poptávka po nových typech sírných hnojiv.

V řadě států se k výživě rostlin používá **elementární síra** (97 % S), která kromě hnojivých účinků působí také fungicidně, ale výrazně snižuje hodnotu půdní reakce (FINCK, 1982; ERIKSEN *et al.*, 1998; RICHTER *et al.*, 1999). Její spotřeba roste v oblastech, kde hrozí vyšší vyplavení síranů. Po její aplikaci však není přímo přístupná rostlinám, a proto je doporučováno aplikovat spolu s elementární sírou i malé množství síranové síry (SOLBERG *et al. cit. ERIKSEN et al.*, 1998). TANDON (1992) doporučuje aplikovat elementární síru 3-4 týdny před setím, aby mohla být oxidována na rostlinám přístupný síran. Její použití je podle autora zvláště efektivní na alkalických, vápenatých půdách. Při pokusech MITCHELLA A MULLINGSE (1990) vykazovala elementární síra v porovnání s thiosíranovou a síranovou sírou stejný efekt.

Výzkum dalších hnojiv na bázi elementární síry je soustředěn do oblasti Austrálie a Nového Zélandu. Elementární síra je míchána s přírodními fosfáty nebo s částečně okyselenými fosfáty anebo je inokulována bakteriemi oxidujícími síru (GHANI *et al. cit. CECCOTTI et al.*, 1998). V poslední době byl vyvinut tzv. sírný bentonit, poskytující lepší agronomický efekt než elementární síra, protože obsažená síra je lépe konvertována na SO_4^{2-} formu díky jemnějším částicím s větším povrchem (CECCOTTI, 1994; CECCOTTI *et al.*, 1998). Nové příležitosti nabízí také adheze elementární síry na trojitý superfosfát, hydrogenfosforečnan amonný nebo močovinu (BLAIR *et al. cit. CECCOTTI et al.*, 1998).

Již v současné době jsou však ve světě běžně používána různá **vícesložková hnojiva** s obsahem síry. Většinou se jedná o dusíkatá hnojiva s přísadkou síry, popř. dalšího makro- či mikroelementu, anebo hnojiva typu NPK se sírou vyvíjená speciálně pro rostliny s vyššími nároky na tuto živinu. Do první skupiny lze zařadit také v ČR nově používané hnojivo DASA s 26 % N a 13 % S (LOŽEK *et al.*, 1997), nazývané také ledek síranoamonný, určené pro regenerační přihnojení během vegetace, nebo Hydrosulfan (24 % N, 5,6 % S).

Významnou roli sehrávají také **kapalné formy** hnojiv se sírou. Pro svou rozpustnost a slučitelnost s různými ionty je výhodným zdrojem síry např. thiosíran amonný, jehož obchodní forma jako 60 % vodný roztok obsahuje 12 % N a 26 % S. Aplikovat jej lze přímo na půdu nebo se závlahovou vodou na list. V půdě se rozkládá na přibližně stejné množství síranů a elementární síry. Dalšími zdroji síry mohou být také thiosíran draselný (25 % K, 17 % S) a thiosíran vápenatý, toho času testován v USA (CECCOTTI, 1994).

Také foliární aplikace elementární síry nachází své opodstatnění. Její využitelnost závisí zejména na schopnosti adheze k vnitřnímu nebo vnějšímu povrchu listu, která odolá smyvu srážkovou vodou. Nezbytnou podmínkou utilizace elementární síry pro metabolické procesy je její oxidace na sírany buď na povrchu listu všudypřítomnými bakteriemi rodu *Thiobacillus* nebo uvnitř specifickými enzymy chloroplastů (JOLIVET, 1993). Tyto procesy dodávají síranovou síru buňkám průběžně, což je výhoda oproti foliární aplikaci síranů (SCHNUG *et al.*, 1998), viz také kap. 2.3.3.

V našich podmínkách je v současné době možné použít kapalné hnojivo SAM-240 (HŘIVNA *et al.*, 1999b), AGROSAM J-240 nebo SADAM 320-Z. Svého času nacházelo uplatnění dnes již bohužel nevyroběné hnojivo SK-sol (VANĚK *et al.*, 1998; HŘIVNA *et al.*, 1999a).

V některých evropských zemích (např. Dánsko, Německo) slouží jako zdroj síry také **produkty odsíření tepelných elektráren** (HANEKLAUS *et al. cit. PEDERSEN et al.*, 1998). V tomto směru se v ČR rýsují možnosti využití odpadního síranu vápenatého, tzv. energosádrovce (FORST, KILIÁN, 1998), jako příměsi do dusíkatých hnojiv.

Z dalších alternativ lze uvést zpracování produktů sanace chemické těžby uranu na dusíkato-sírné hnojivo (MARKVART *et al.*, 2001).

2.3.2.4 Statková hnojiva

Významným zdrojem síry mohou být v některých zemích, zejména v severozápadní Evropě, také statková hnojiva. Např. v Dánsku je dodáváno ročně v průměru kolem 15 t statkových hnojiv na ha zemědělské půdy.

Chlévský hnůj obsahuje 0,9-1,2 kg S.t⁻¹, zatímco kejda pouze 0,4 až 0,5 kg S.t⁻¹ (KNUDSEN, PEDERSEN, 1993; PEDERSEN *et al.*, 1998). Podle ČERMÁKA A KRÁLOVCE (1999) se obsah veškeré síry v chlévském hnoji pohybuje v rozmezí 0,3-0,9, v kejdě skotu 0,3-0,6 a v čistírenských kalech 1,1-1,4 % S v sušině. Celková síra v organických hnojivech se skládá z různých sírných sloučenin. ERIKSEN *et al. cit. BLOEM* (1998) uvádí, že 20 % síry je v sulfidové formě, 40 % tvoří organická síra vázaná na uhlík a kolem 40 % činí organické a anorganické sírany. Přitom pouze síra z anorganických síranů je rostlinám přístupná ihned po aplikaci. Sulfidická síra může volatilizovat při rozmetání jako H₂S nebo je fixována, zejména do sulfidů kovů, a organicky vázaná síra musí být nejprve mineralizována než může být přijata rostlinami.

Protože dusík a síra se v rostlině vyskytuje v poměru přibližně 15:1 (DIJKSHOORN, VAN WIJK, 1967), jeví se vhodné počítat množství síry dodané do půdy hnojem jako 6,7 % dusíku aplikovaného touto cestou (ERIKSEN *et al.*, 1998), tzn., že na každý kilogram dusíku aplikovaný ve statkových hnojivech má připadat 0,07 kg síry (FLOHROVÁ, 2000).

Role stájových hnojiv jako významného zdroje síry pro rostliny byla v minulosti přeceňována (HENDRIX *et al. cit. ERIKSEN et al.*, 1998). Laboratorní testy ERIKSENA (1994) ukazují, že pouze 5-7 % S v organických hnojivech je absorbováno rostlinami. SCHEFFER A SCHACHTSCHABEL (1992) uvádějí, že organickým hnojením se v německém zemědělství dodá do půdy kolem 4 kg S.ha⁻¹.

2.3.2.5 Ostatní zdroje síry

Obrovské množství síry je vázáno v minerálech (např. sádrovec a pyrit), a proto mezi často opomíjené zdroje síry pro rostliny jsou také sírany rozpuštěné v podzemní vodě a v rostlinám přístupné půdní vodě, které nevykazují žádnou interakci s půdní matrix. Jejich koncentrace dosahuje 10-100x vyšších hodnot než ve srážkách (ERIKSEN *et al.*, 1998).

V aridních oblastech je vítaným zdrojem síry závlahová voda. Obsah síranů se mění s roční dobou, typem horniny v povodí a stupněm znečištění vodního zdroje. V evropských řekách byly zaznamenány hodnoty mezi 5-100 mg SO₄²⁻.l⁻¹ (GOUNY *cit. ERIKSEN et al.*, 1998). Závlahová voda obsahující 50 mg SO₄²⁻.l⁻¹ aplikovaná v dávce 1000 m³.ha⁻¹ dodá 50 kg S.ha⁻¹.

Síra se do půdy dostává také některými prostředky ochrany rostlin (MATULA, 1999a), zejména organickými fungicidy, které mohou obsahovat až 50 % S a může být prostřednictvím jejich aplikace dodáno až 3 kg S.ha⁻¹ (SCHEFFER, SCHACHTSCHABEL, 1992).

2.3.2.6 Zásobenost půd sírou

Síra z popisovaných zdrojů se do rostlin dostává především kořeny s půdním roztokem, a proto je pro případné hnojení sírou významnou informací její aktuální zásoba v půdě.

Hlavní podíl síry v půdě je součástí půdní organické hmoty. Původně předpokládalo, že její přeměny by mohly značně ovlivnit zásobu rostlinám přístupné síry v půdě, obdobně jako u dusíku. Výsledky výzkumu v Dánsku (ERIKSEN *et al.*, 1995, 1998) a také u nás (MATULA *et al.*, 1999, 2000) ukazují její poměrně malý význam pro výživu rostlin a podporují tím možnost použití půdních analýz na přístupné formy síry v půdě.

Podle SHANA *et al.* (1997) jsou rostlinám nejlépe dostupnou formou síry v půdě vodorozpustné sírany, následují adsorbované sírany, sulfátové estery, síra vázaná na uhlík a sírany vázané na uhličitany, přičemž přímo rostlinám přístupné jsou pouze vodorozpustné a adsorbované sírany. Anorganické sírany mohou být přitom podle MAYNARDA *et al.* (1985) lehce konvertovány na sulfátové estery a zároveň rychle zpětně hydrolyzovány podle akutální potřeby rostlin, což dokumentují vysoké koncentrace sulfohydroláz v celé řadě půd (MARTENS *et al.*, 1992).

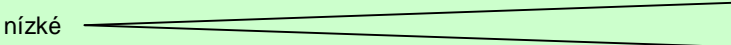
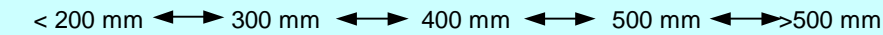
Sulfátové estery jsou tedy považovány za potenciální zásobu síry v půdě a podle SHANA *et al.* (1997) lze tuto frakci organické síry doporučit společně s vodorozpustnými a adsorbovanými sírany jako indikátor zásobenosti půd sírou.

Tomu je třeba přizpůsobit také volbu extrakčního činidla. Různé postupy porovnával na souboru 32 půd ČR MATULA (1999b), z jehož výsledků vyplynulo, že nevhodnější pro stanovení přístupné síry je vodní výluh v poměru 1:5 podle ČSN ISO 11048 (1997) nebo KVK-UF.

Pro vlastní stanovení síry ve výluhu se používá řada analytických postupů. Je možné je rozdělit na postupy stanovující celkový obsah síry v extraktu a na postupy stanovující v extraktu pouze sírany. Pro stanovení celkového obsahu síry v extraktech půd je velmi vhodné použití ICP-AES. Obsah síranů v extraktu se nejčastěji stanovuje turbidimetricky nebo spolu s dalšími anionty za využití iontové chromatografie nebo kapilární zonální elektroforézy (ZBÍRAL *et al.*, 2001).

Správná kategorizace zásoby přístupné síry v půdě naráží na rychlou časovou i prostorovou mobilitu zejména síranové síry (BLOEM *et al.*, 2000, 2001). Rozhodující je podle BLOEMA (1998) hydrologická a fyzikální charakteristika půdy a také klimatické podmínky, jejichž komplexní působení na prognózu zásobenosti zemědělských půd sírou nabízí model BLOEMA *et al.* (2000) na obr. 2.13.

Obr. 2.13 **Parametry modelu prognózy nedostatečné zásobenosti zemědělských půd sírou**

| Ukazatel | Riziko deficitu S | | | | |
|---|---|-------------|---|----------|---------------------------|
| | nizké  vysoké | | | | |
| Plodina | trávy | cukrovka | brambory | obilniny | řepka olejná |
| Celkový příjem S (kg.ha⁻¹) | ~ 10 | 10 - 20 | 20 - 30 | 15 - 40 | 40 - 100 |
| Symptomatologická hodnota (% sušiny)¹⁾ | 0,10 – 0,12 | 0,17 – 0,21 | 0,17 – 0,21 | 0,12 | < 0,30 (0) < 0,35 (00) |
| Kritická hodnota pro max. výnos (% sušiny) | ~ 0,30 | 0,35 – 0,40 | ~ 0,40 | 0,40 | 0,65 |
| Půdní textura | jíl ←————→ písčité půda | | | | |
| Klimatické podmínky | nízký srážkový úhrn za zimní období | | vysoký srážkový úhrn za zimní období | | |
| |  | | | | |
| | nízký srážkový úhrn za letní období ETP >> S ²⁾ | | vysoký srážkový úhrn za letní období S >> ETP ²⁾ | | |
| Hladina podzemní vody | vysoká hladina podzemní vody (~1,5 m pod povrchem) | | podzemní voda >2,5-3m pod povrchem | | |
| ¹⁾ – hraniční koncentrace pro výskyt symptomů deficitu, ²⁾ - ETP = evapotranspirace, S = srážky | | | | | |

V souvislosti s možným vyplavováním síranů do hlubších vrstev nebo naopak s importem síry kapilárním vztlínáním podzemní vody upozorňují KOCH *et al.* (2000) nebo SCHERER (2001) na volbu správné hloubky odběru vzorků u různých typů půd.

MATULA (2001a) uvádí, že kapacita zásoby přístupné síry v půdě je nejvíce závislá na objemu půdního roztoku v půdním profilu. Při kategorizaci zásobenosti půd sírou se tento negativní vliv snaží eliminovat hodnotou KVK půdy, když stanovený obsah síranové síry koriguje přičtením desetiny až třetiny této hodnoty. Současný stav půdní zásoby 30 lokalit ČR hodnocený tímto systémem ukazuje potom graf 2.8.

Graf 2.8 **Monitoring zásobenosti půd sírou (KVK-UF)**
na jaře 2001 (MATULA, 2001a)

