

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE

Využití elementární síry pro výživu rostlin

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor práce: JAKUB MITÁŠ

Vedoucí práce: doc. Ladislav Svoboda, CSc.

2011

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF INORGANIC TECHNOLOGY

Utilization of elemental sulfur for plant nutrition

BACHELOR WORK

Author: JAKUB MITÁŠ

Supervisor: doc. Ladislav Svoboda, CSc.

2011

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 12.6.2011

Jakub Mitáš

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji doc. Ing. Ladislavu Svobodovi, CSc. za pomoc, velkou ochotu a trpělivost při sestavování této rešerše. Dále děkuji zaměstnancům univerzitní knihovny za pomoc při shánění potřebných dokumentů.

Zvláštní poděkování patří mé rodině, především rodičům, za hmotnou i nehmotnou podporu mého studia na Univerzitě Pardubice.

ANOTACE

Úkolem této bakalářské práce je shrnout poznatky o významu síry jako jedné z nejdůležitějších rostlinných živin a věnovat se současným trendům v oblasti hnojiv obsahujících síru jak ve formě síranové, tak zejména elementární.

Velké množství odpadní síry z rafinací přímo vybízí k využití síry přímo ve stavu elementárním. Výroba superfosfátů a dalších klasických síranových hnojiv stagnuje, až mírně klesá, přestože požadavky hnojení sírou jsou stále větší. Tento prostor vyplňují právě moderní hnojiva na bázi elementární síry.

Výhodami elementární síry jsou postupná dodávka síranů a s tím související ochrana proti vyplavování síranů při prudkých srážkách.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Síra, sírná hnojiva, výživa rostlin

ANNOTATION

The task of this bachelor thesis is to summarize the findings of the importance of sulfur as one of the most important plant nutrients and to address current trends in sulfate fertilizers, compound fertilizers, but also containing elemental sulfur.

Large quantities of waste sulfur from refining is ideal for use within the state of the sulfur elemental. Production of superphosphate and other classic sulfate fertilizers stagnant to slightly declining, although sulfur fertilizer requirements are increasing. This space being filled modern fertilizers, based on elemental sulfur.

The advantages of elemental sulfur is gradual supply of sulfates and related protection against the leaching of sulphates in intense rainfalls.

KEYWORDS:

Sulphur, sulphur fertilizers, plant nutrition

OBSAH

1 ÚVOD	8
2 LITERÁRNÍ ČÁST	9
2.1 SÍRA A JEJÍ VLASTNOSTI.....	9
2.2. KOLOBĚH SÍRY V BIOSFÉŘE	10
2.2.1 SÍRA V PŮDĚ.....	10
2.2.1.1 FAKTORY DŮLEŽITÉ PRO OXIDACI SÍRY V PŮDĚ	11
2.2.1.2 FORMY ANORGANICKÉ SÍRY	17
2.2.2 SÍRA V ROSTLINÁCH	20
2.2.2.1 FORMY SÍRY V ROSTLINÁCH.....	20
2.2.2.2 FUNKCE SÍRY V ROSTLINÁCH	20
2.2.2.3 VIZUÁLNÍ SYMPTOMY ZPŮSOBENÉ NEDOSTATKEM SÍRY	24
2.2.3 SÍRA V EKOSYSTÉMU.....	25
2.3 HNOJENÍ SÍROU	26
2.3.1. HNOJENÍ OXIDICKÝMI A JINÝMI SLOUČENINAMI SÍRY	30
2.3.2. HNOJENÍ ELEMENTÁRNÍ SÍROU	32
2.3.3 HNOJENÍ SÍROU V EKOLOGICKÉM ZEMĚDĚLSTVÍ.....	34
2.3.4 SOUČASNÉ TRENDY V HNOJIVECH OBSAHUJÍCÍCH ELEMENTÁRNÍ SÍRU	35
3 ZÁVĚR	37
4 LITERATURA	39

1 ÚVOD

Pohled na síru zaznamenal během posledních let významnou změnu. Donedávna byla chápána především jako nežádoucí znečišťující látka ohrožující životní prostředí, v současné době se z ní ve vyspělých zemích stala živina, jejíž deficit omezuje výživu a pěstování rostlin, zejména v zemědělské velkovýrobě. Síra byla a mnohdy ještě je stále spojována s jejím škodlivým účinkem na lesy, který vyvrcholil v sedmdesátých letech minulého století a dal tomuto prvku nálepku „žlutý jed“. Se zákony o čistotě ovzduší, vstoupivšími v platnost kolem roku 1980, byla atmosférická depozice síry v západní Evropě drasticky a rychle omezena a nadále klesá po politické transformaci středo- a východoevropských zemí. Od té doby se závažný nedostatek síry stal hlavní výživovou poruchou zemědělských plodin v západní Evropě. Odhaduje se, že na celém světě dosáhne vlivem deficitu síry do roku 2012 spotřeba sirných hnojiv 11 milionů tun sirného ekvivalentu. Těžký nedostatek síry nejen snižuje produktivitu a kvalitu plodin, ale také ovlivňuje zdravotní stav rostlin a kvalitu životního prostředí [1].

Vzhledem k problémům s množstvím oxidu siřičitého v ovzduší začala i Česká republika okolo roku 1980 odsiřovat hlavní znečišťovatele. Po odsíření tepelných elektráren spalujících nekvalitní hnědé uhlí a zavedení plynu do měst a vesnic se klade důraz také na odsíření paliva během rafinace ropy. Obsah síry v palivu se postupně snížil z maximálních 2000 mg/kg v roce 1994 na 50 mg/kg v roce 2006 a od roku 2009 je na prodej ve všech zemích EU pouze palivo s méně než 10 mg S/kg . Rafinace vytváří značné množství elementární síry jako odpadu. Tradiční zákazníci, jako jsou výrobci kyseliny sírové nebo gumárenský průmysl, jsou nasyceni a tak nejpohodlnějším a nejužitečnějším využitím elementární síry je vrátit ji zpět do přírodního cyklu, tj. používat ji pro hnojení zemědělských plodin [2].

2 LITERÁRNÍ ČÁST

2.1 SÍRA A JEJÍ VLASTNOSTI

Fyzikální vlastnosti:

- ve vodě nerozpustná pevná látka žluté barvy se zápachem po sirovodíku
- bod tání 113 °C
- bod vzplanutí 168 °C
- bod varu 444,7 °C
- hustota při 15°C cca 2070 kg/m³ [3]

Údaje o nebezpečnosti:

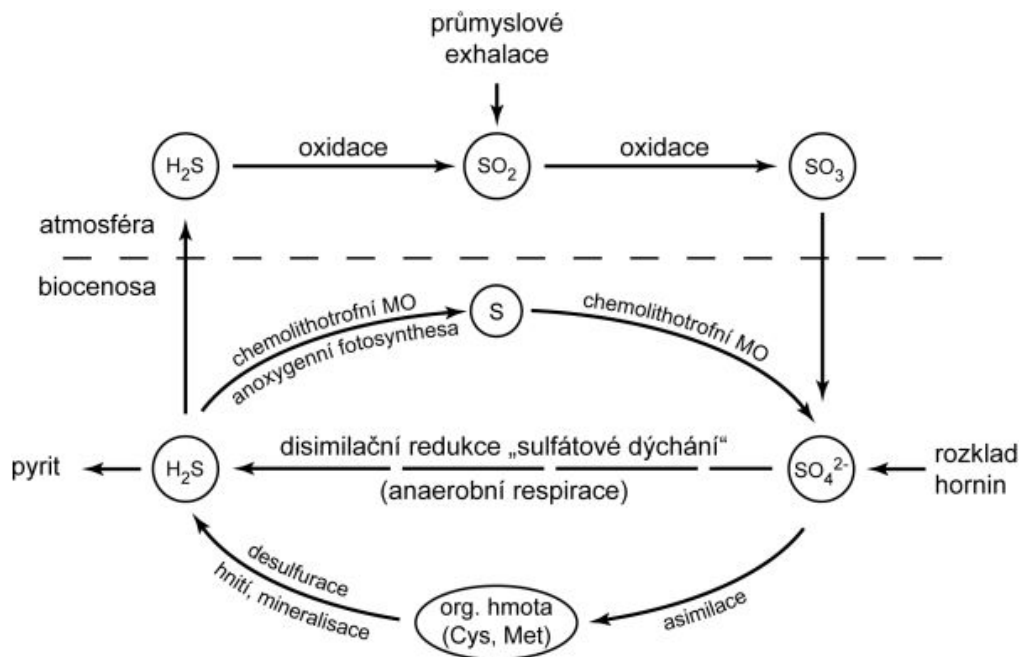
- z taveniny se může uvolňovat H₂S nebo SO₂
- spodní koncentrační mez výbušnosti je 2,3 g prachu / m³ vzduchu
- při hoření vzniká SO₂ [3]

Toxikologické vlastnosti:

- roztavená způsobuje díky přilnavosti ke kůži vážné popáleniny
- dráždí oči, kůži a dýchací orgány
- není jedovatá a v tuhé formě je relativně stálá a bezpečná [3]

2.2. KOLOBĚH SÍRY V BIOSFÉŘE

Síra se v přírodě nachází v mnoha anorganických a organických formách, které mezi sebou mohou přecházet. Koloběh síry je naznačen na obrázku 1.



Obr. 1: Koloběh síry v přírodě [4]

2.2.1 SÍRA V PŮDĚ

V půdě se síra nachází v organických a minerálních sloučeninách. Zdrojem síry jsou v anaerobních podmínkách sulfidy (pyrit, chalkopyrit) a v aerobních podmínkách sírany (sádrovec, baryt). Nejvíce minerální síry v půdě se vyskytuje jako sádrovec, který i přes malou rozpustnost může zajistit rostlinám dostatek síry pro růst. Při vysychání půdy se ale množství sádrovice v půdním roztoku vlivem malé rozpustnosti rychle snižuje [5].

Organicky vázaná síra podléhá mineralizaci vlivem působení půdních mikroorganismů. Organická síra se nachází v rostlinných a živočišných reziduích v bílkovinách, polypeptidech a aminokyselinách. Rozkladem sirných bílkovin vzniká H₂S, který je oxidací sirnými bakteriemi (např. Thiobacillus, Thootrix, Beggiaboia) převeden přes elementární síru až na kyselinu sírovou, která zvyšuje kyselost půdy. Oxidace probíhá podle rovnice (1). Tyto mikroorganismy dokáží přežít i při extrémně nízkém pH. Uvolněná energie slouží těmto bakteriím k redukci CO₂ [5].



Elementární síra, sulfidy a další anorganické sloučeniny mohou být oxidovány v půdě čistě chemickou cestou, ale ta je obvykle mnohem pomalejší a proto méně významná než mikrobiální oxidace. Rychlost mikrobiální oxidace S⁰ závisí na interakci mezi řadou faktorů [6].

2.2.1.1 FAKTORY DŮLEŽITÉ PRO OXIDACI SÍRY V PŮDĚ

Následující faktory jsou důležité pro dostupnost hnojiv obsahujících elementární síru pro rostliny.

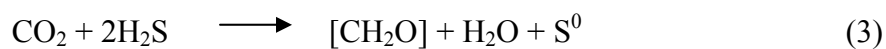
Půdní mikroflóra

Sírné bakterie zapojené do oxidace elementární síry využívají energii reakce, která je naznačena rovnicí (2).

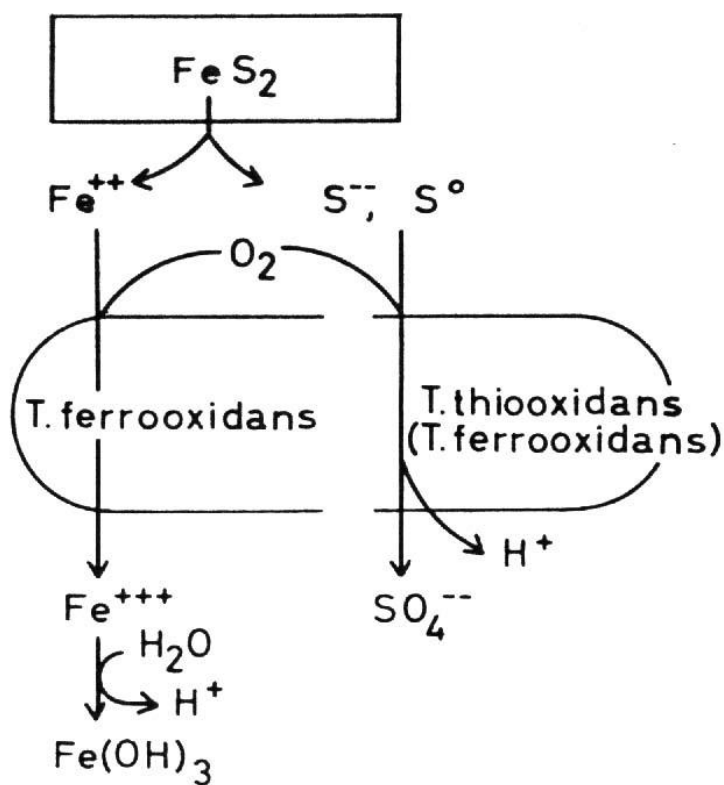


Nejdůležitějším rodem bakterií oxidujících síru je Thiobacillus. Z 13 známých druhů rodu Thiobacillus je pouze pět druhů důležitých v oxidaci síry v půdě. Čtyři z těchto bakterií: Thiobacillus thiooxidans, T. ferrooxidans, T. thioparus a T. denitrificans jsou chemoautotrofní, zatímco T. novellus je považován za fakultativně chemoautotrofní [5,7]. Schéma působení bakterií Thiobacillus na sulfidickou síru je znázorněno na obr. 2, na obrázku 3 je snímek této bakterie.

Fotolitotrofní sirmé bakterie potřebují k oxidaci S^{2-} světlo. Tyto organismy jsou anaerobní a poskytují reakci popsanou rovnicí (3) [6].



Také houby jsou schopné oxidovat elementární síru a thiosířany, například řada druhů *Penicillium* a *Aspergillus* [7].



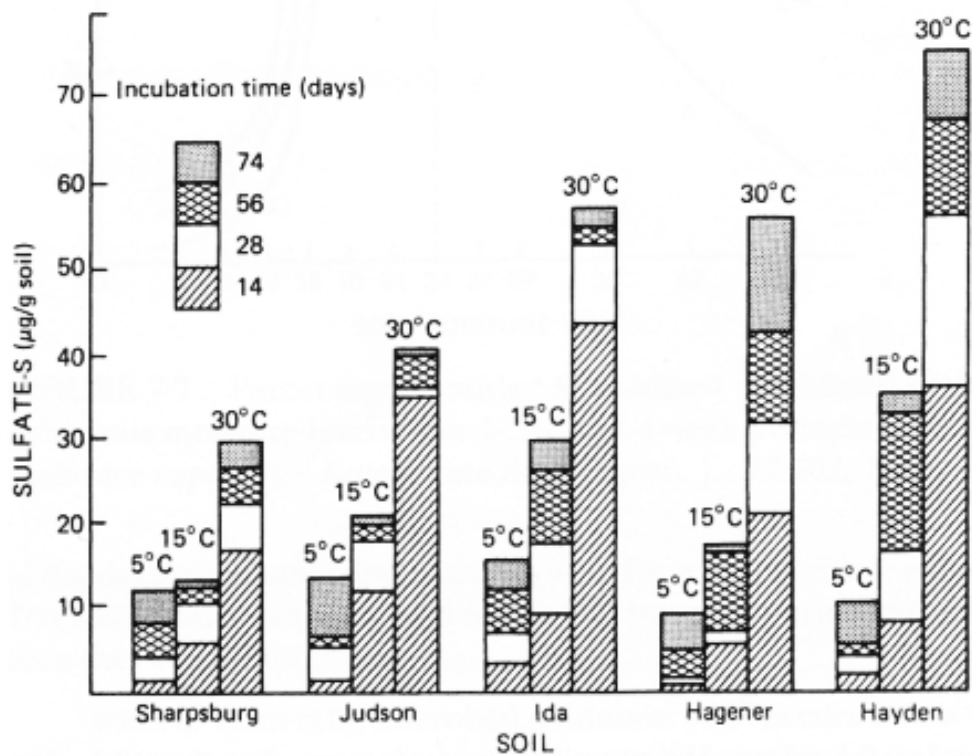
Obr. 2: Působení bakterií rodu *Thiobacillus* při oxidaci sulfidů [8]



Obr. 3: *Thiobacillus ferrooxidans* [9]

Teplota půdy

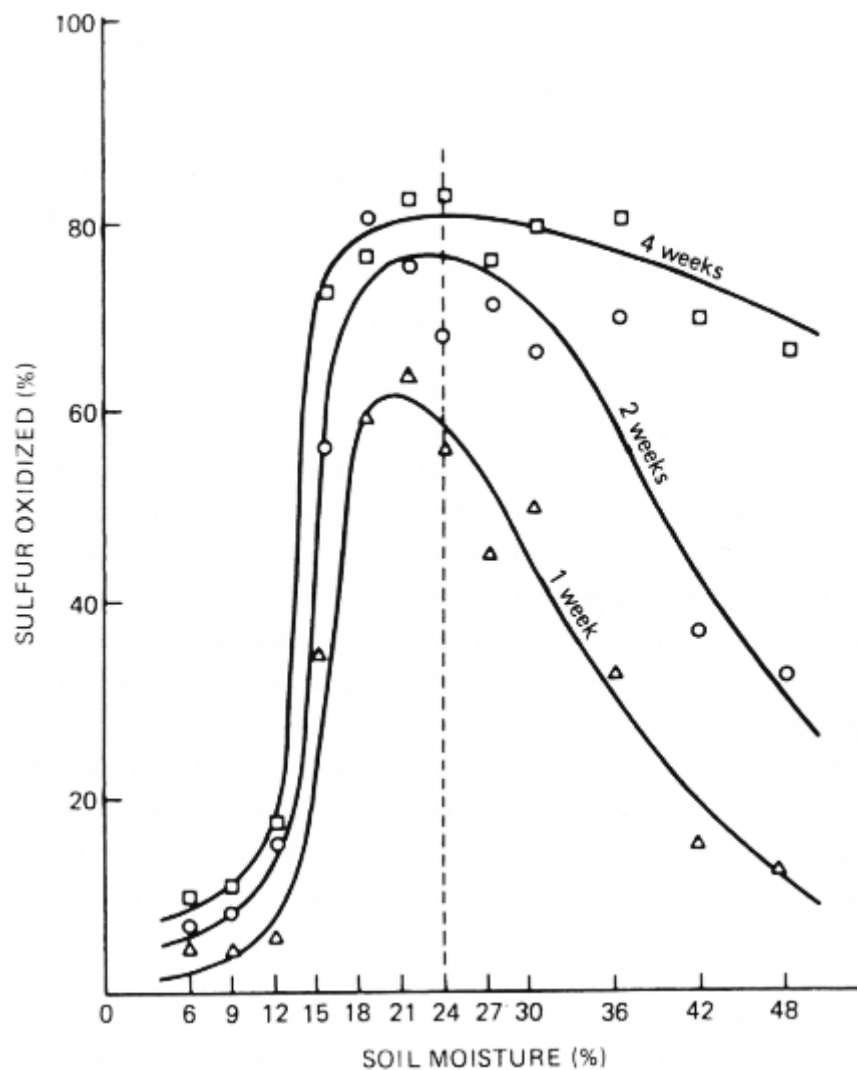
S rostoucí teplotou roste rychlost oxidace elementární síry, jak je vidět na obrázku 4. Optimální teplota pro organismy oxidující síru je mezi 25 a 40°C. Teplota mezi 55 a 60°C oxidující organismy zabíjí [6].



Obr. 4: Vliv teploty a doby inkubace na produkci síranů z elementární síry [6]

Vlhkost a provzdušnění půdy

Sírné bakterie jsou většinou aerobní, a proto jejich aktivita klesá se snižujícím se obsahem O_2 vlivem zamokření. Nejlépe probíhá oxidace v blízkosti polní vodní kapacity. V příliš mokrých, nebo naopak suchých půdách dochází k evidentnímu poklesu oxidační aktivity, jak je patrné z obrázku 5 [6].

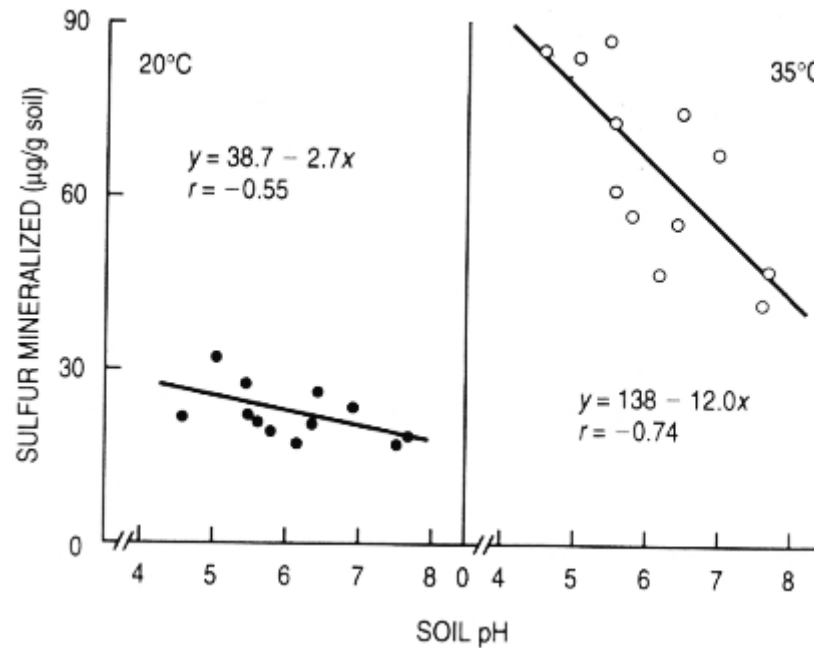


Obr. 5: Vliv vlhkosti půdy na oxidaci elementární síry. Přerušovanou čarou je naznačena polní vodní kapacita [6]

Půdní pH

Obecně platí, že k mikrobiální oxidaci dochází v půdě v širokém rozsahu pH, ačkoli některé druhy bakterií potřebují pH okolo 4 nebo nižší [6].

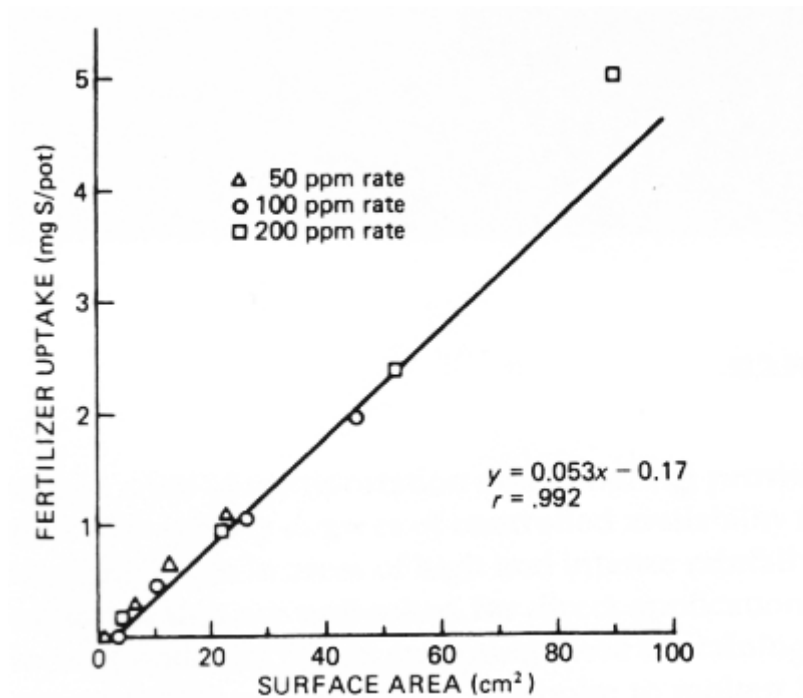
Závislost intenzity mineralizace síry na půdní reakci je znázorněna na obrázku 6.



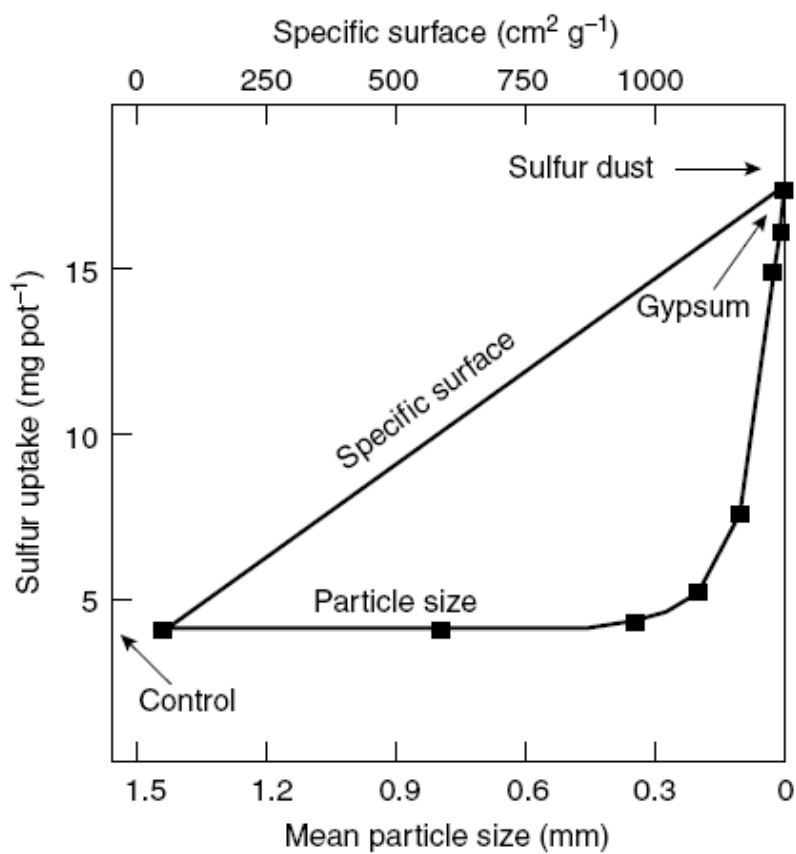
Obr. 6: Mineralizace síry v závislosti na pH půdy při 20 a 35°C [5]

Velikost částic síry

Velikost částic má velký vliv na rychlost oxidace elementární síry a to takový, že rychlost oxidace roste s klesající velikostí částic. Jemnější částice mají větší povrch, takže oxidace na sírany probíhá rychleji. Závislost povrchu síry na příjmu síranů rostlinami je znázorněna obrázky 7 a 8. Vzhledem k inverznímu vztahu mezi povrchem a průměrem částic, roste rychlost oxidace exponenciálně s klesajícím průměrem částic. Takže zvětšující se povrch částic síry zvyšuje dostupnost SO_4^{2-} pro rostliny. Jemně mletá síra smíšená s půdou mající vysokou oxidační kapacitu je stejně účinná jako jiné zdroje. Jemně rozemletá síra by měla být zapracována do půdy, pokud je to možné, před výsadbou [6].



Obr. 7: Vliv povrchu částic síry na příjem síry řepkou [6]



Obr. 8: Vliv velikosti částic a specifického povrchu na příjem síry rostlinami kukuřice [1]

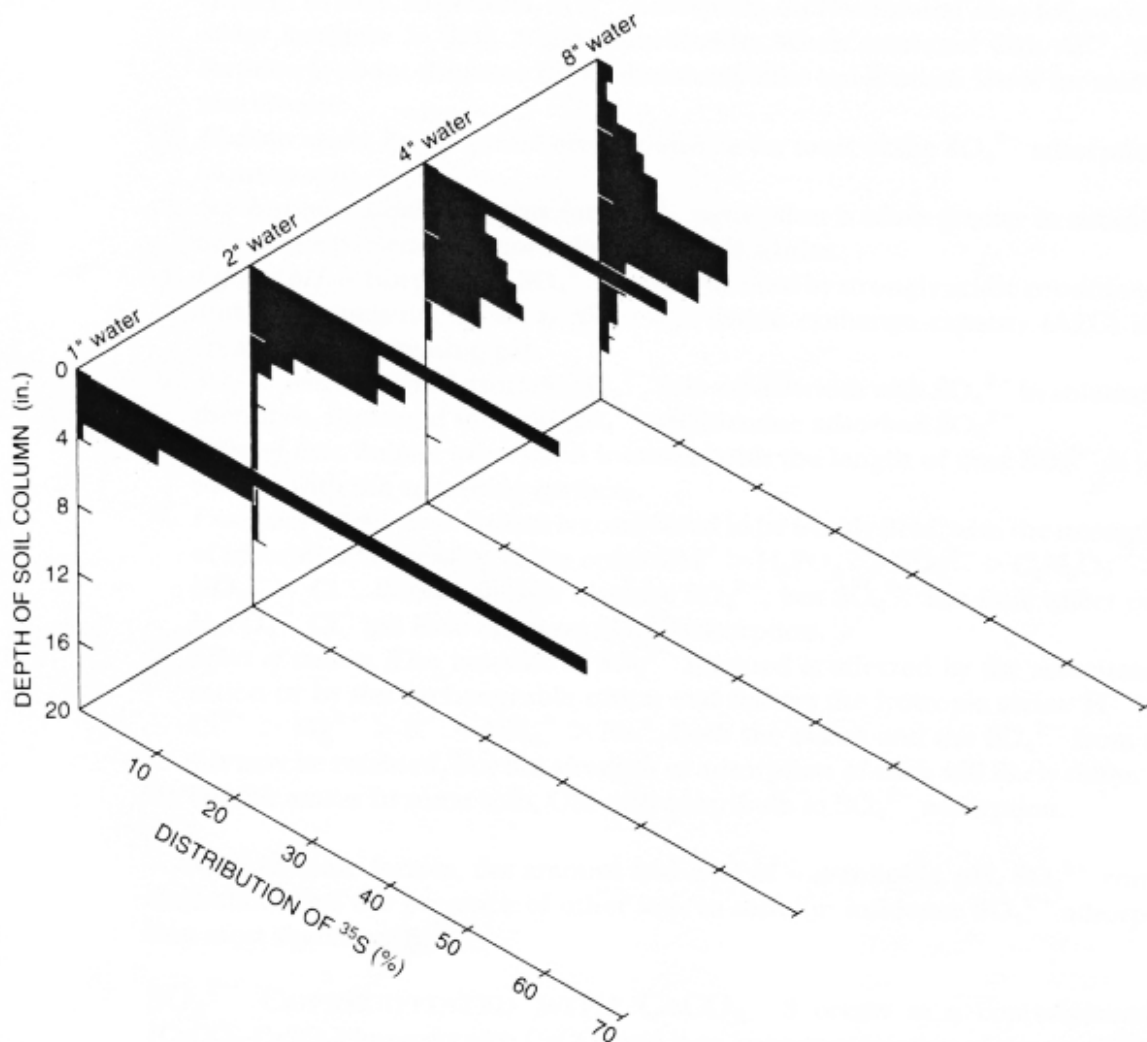
2.2.1.2 FORMY ANORGANICKÉ SÍRY

V organických formách se vyskytuje až 90% veškeré síry. Mezi anorganické formy patří ionty SO_4^{2-} v podobě rozpustné, adsorbované a nerozpustné a dále sulfidické sloučeniny. Rozpustné a adsorbované sírany představují snadno dostupné zdroje síry pro využití rostlinami [6].

Rozpustné sírany

Ionty SO_4^{2-} přistupují ke kořenům rostlin prostřednictvím difúze a hmotnostního toku. Většinou plodin postačuje koncentrace SO_4^{2-} v půdním roztoku v rozmezí 3 až 5 ppm. Pouze některé plodiny, jako například řepka nebo vojtěška, potřebují koncentraci vyšší. Ve většině půd tvoří sírany ani ne 10% veškeré síry. K velkým sezónním nebo meziročním výkyvům v obsahu síranů v půdě může dojít vlivem vztahu prostředí na mineralizaci organické síry. Obsah síranů je také ovlivněn aplikací sirných hnojiv a obsahem síranů ve srážkách, nebo závlahové vodě. V oblastech v blízkosti průmyslové činnosti je obsah síry v půdě zvyšován adsorpcí SO_2 a spadem pevných částic. SO_4^{2-} , stejně jako NO_3^- , lze z povrchu půdy lehce vyplavit. Čím větší množství prosakující vody, tím je větší pokles koncentrace SO_4^{2-} (viz obrázek 9).

Dalším faktorem ovlivňujícím ztrátu SO_4^{2-} je povaha kationu v půdním roztoku. Ztráty síranů vyluhováním jsou největší u jednomocných kationů, jako K^+ nebo Na^+ . Menší jsou u dvojmocných kationů jako Ca^{2+} nebo Mg^{2+} . Minimální ztráty jsou v kyselých půdách se znatelným množstvím výměnných Al^{3+} iontů [6].



Obr. 9: Závislost distribuce síry rostlinám na hloubce půdy a na množství proteklé vody [6]

Adsorbované sírany

Adsorbované ionty SO_4^{2-} jsou důležitou frakcí v oblastech s častými srážkami a velkým obsahem oxidů železa nebo hliníku. Adsorbované SO_4^{2-} ve vysoce zvětralých půdách významně přispívají k pokrytí potřeb rostlin, jelikož jsou obvykle snadno dostupné, i když nejsou tak rychle k dispozici jako sírany rozpustné.

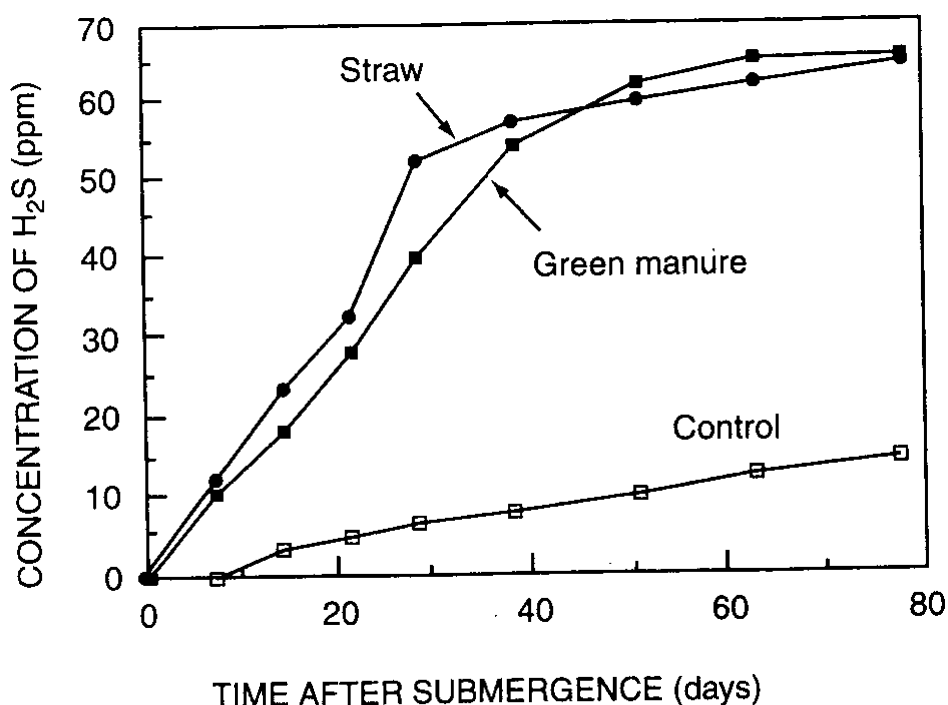
Rezervy SO_4^{2-} adsorbované v podloží jsou výsledkem eluvace a vyluhování SO_4^{2-} z horních vrstev půdy a následuje jejich uchování ve větší hloubce. Adsorbované sírany mohou tvořit až třetinu celkové S v půdním podloží. Ve vrchní vrstvě půdy představují méně než 10% celkové síry. Rostliny mohou využívat sírany adsorbované v podloží pouze

tehdy, mají-li dostatečně vyvinutý kořenový systém. Proto může sirný deficit nastat v počátečních fázích jejich vývoje. Hluboko kořenící rostliny, jako například vojtěška, většinou nemívají přechodné problémy s nedostatkem síry [6].

Sulfidy

Sulfidy se nevyskytují v dobře odvodněné půdě ale pouze za anaerobního stavu v podmáčené půdě, kde vzniká H_2S rozkladem organického materiálu. Málo, nebo žádné sulfidy se neakumulují v oxidovaných půdách. Oblasti s naakumulovanými sulfidy jsou především pobřeží ovlivněná mořskou vodou. V podmáčených půdách s velkým obsahem železa je vzniklý H_2S téměř kompletně odstraněn reakcí se železnatým iontem na sulfid železnatý, který přechází na pyrit (FeS_2). Přeměna pyritu na síran byla již dříve znázorněna na obrázku 2.

Sírany přidané do zamokřené půdy jsou redukovány na H_2S , který pokud nezreaguje s železem či jiným kovem na sulfid, tak odchází do atmosféry. Efekt produkce sirovodíku v rýžovišti je znázorněn na obrázku 10 [6].



Obr. 10: Vliv přihnojení rýžoviště slámou a zeleným hnojením na produkci H_2S [6]

2.2.2 SÍRA V ROSTLINÁCH

2.2.2.1 FORMY SÍRY V ROSTLINÁCH

Sírany přijaté kořenovým systémem rostlin prochází přes plazmatické membrány buněk kořene do xylému a jsou přepravovány transpiračním proudem. V chloroplastech buněk jsou pak redukovány na sulfidy (S^{2-}) a poté asimilovány do organických sloučenin síry. Malé množství síry mohou rostliny přijímat také ve formě plynného SO_2 či H_2S . Proto ovzduší s obsahem oxidu siřičitého a sirovodíku nad 0,05 ml/l, která se vyskytují ve znečištěných oblastech, významně přispívají k výživě sírou. Příliš vysoká koncentrace těchto látek v ovzduší je ale pro rostliny toxická [1].

Obvyklý obsah síry v rostlinách se pohybuje mezi 0,1 až 0,5%. Podle čeledí se obsah síry liší a zvyšuje se od trav, přes luskoviny až po brukvovité rostliny s nejvyšším obsahem. To se odráží v rozdílném obsahu síry v jejich semenech: 0,18 – 0,19% u trav, 0,25 – 0,3% u luskovin a 1,1 – 1,7% u brukvovitých. Velká část síranů je redukována na -S-S- a -SH formy, ačkoli se v rostlinných tkáních a míze se vyskytují i SO_4^{2-} [6].

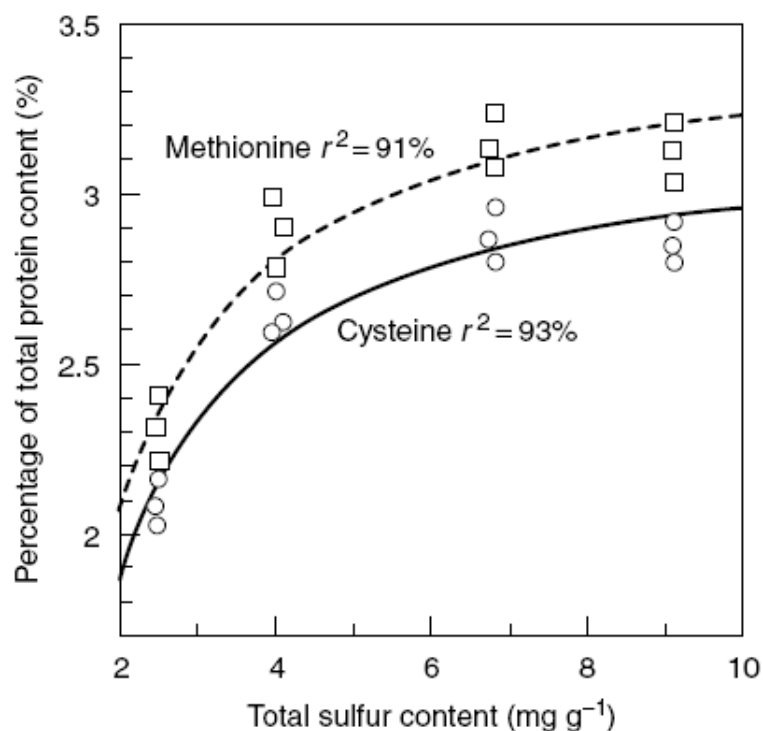
2.2.2.2 FUNKCE SÍRY V ROSTLINÁCH

Ve většině druhů rostlin je významný podíl síry (až 70%) přítomen v aminokyselinách cystinu, cysteinu a methioninu, které jsou esenciálními složkami proteinů a vliv nedostatku síry na jejich obsah v listech je významný (viz obrázek 11). Kromě toho rostliny obsahují velké množství dalších organických sloučenin síry, jako jsou thioly (glutathion; 1 až 2% veškeré S), sulfolipidy (1 až 2% veškeré S) a některé druhy obsahují takzvané sekundární sloučeniny síry, jako je například alliin (hlavně v cibuli a česneku) [1].

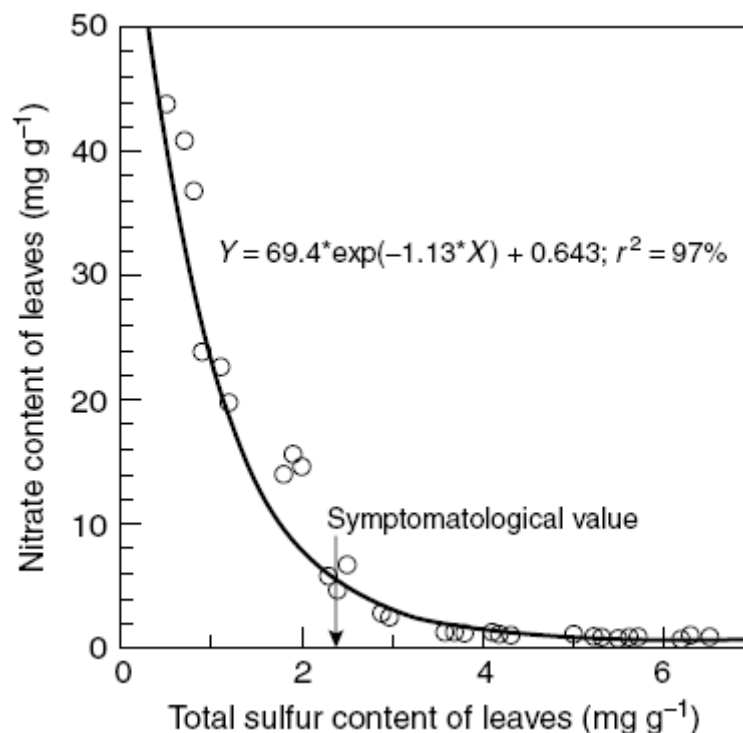
Rostliny trpící nedostatkem síry akumulují neproteinový dusík ve formě NH_2^- a NO_3^- . Hnojením sírou se snižuje poměr N/S, který by měl být okolo 20:1. Správný poměr je také potřebný pro dobré využití dusíku bacherovými mikroorganismy a tedy důležitý pro výživu přežvýkavců. Listová pletiva zeleniny při nedostatku síry akumulují NO_3^- a tím snižují kvalitu plodiny, což vyplývá z obrázku 12. Jednou z hlavních funkcí síry je tvorba

disulfidických vazeb (-S-S-) mezi polypeptidy uvnitř proteinů, určující jejich složení. Disulfidické vazby jsou proto důležité pro určení katalytických, nebo strukturálních vlastností proteinů [1,6].

Síra je nutná k syntéze koenzymu A, který se podílí na oxidaci a syntéze mastných kyselin, syntéze aminokyselin a oxidaci meziproduktů citrátového cyklu. Ačkoli není jeho složkou, je síra nutná k syntéze chlorofylu [6].



Obr. 11: Vliv obsahu síry na procentuální obsah Cysteinu a Methioninu v pletivech salátu [6]



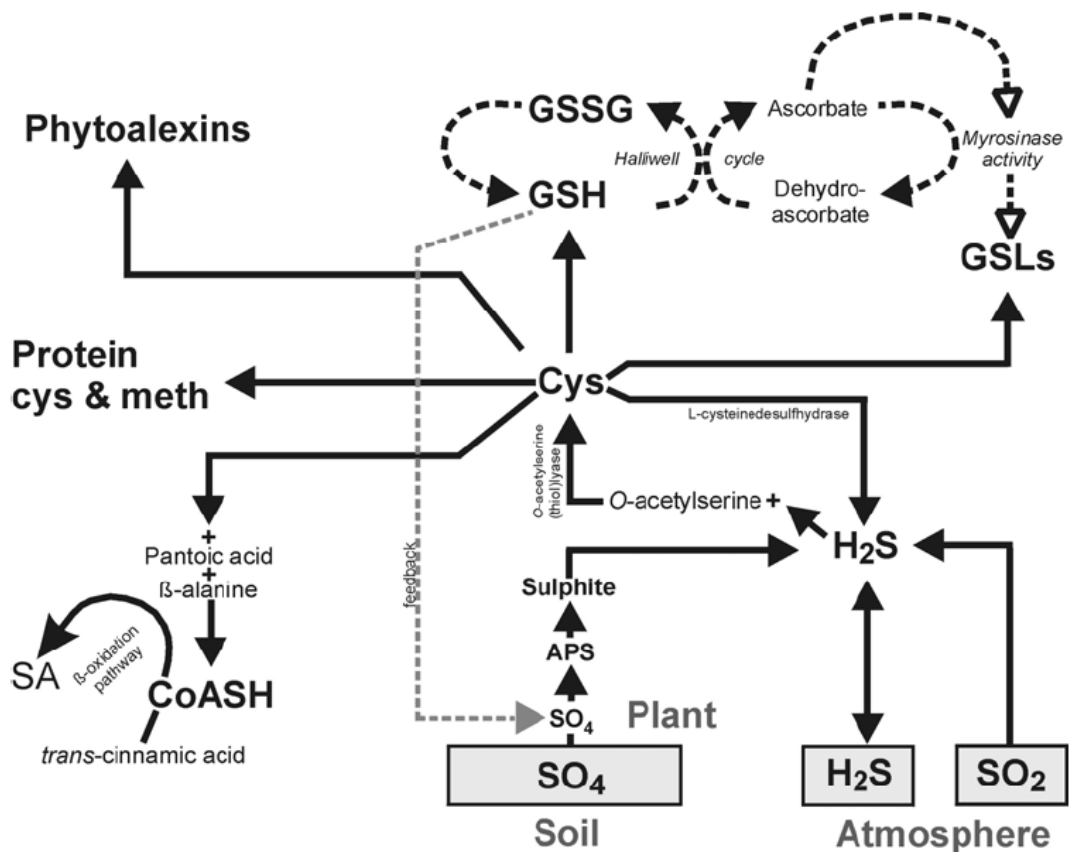
Obr. 12: Vliv obsahu síry v rostlině na akumulaci NO_3^- v pletivech salátu. Jak je vidět, při obsahu síry menším než 2,4 mg/g biomasy jsou dusičnany akumulovány [6].

Vliv síry na rezistenci proti chorobám

Použití síry jako prevence houbových onemocnění je známé už delší dobu. V posledních letech je snaha tento jev prozkoumat, popsat a prakticky využít. Na základě studií prováděných v severní Evropě vznikl tzv. „SIR koncept“ (Sulfur Induced Resistance), čili koncept sírou způsobené odolnosti proti chorobám. Lze jej charakterizovat následovně:

Rostliny mají mnoho možností, jak se vypořádávat s biotickým stresem. Například zvýšenou produkcí látek, jakými jsou např. H_2S , methionin, cystein či glutathion, případně produkcí dalších látek (např. phytoalexiny). Předpokládá se, že tyto látky jsou řízeně uvolňovány v reakci na napadení patogenem.

Prekurzorem všech sirných metabolitů, domněle zapojených do SIR je cystein (viz obr. 13). Dalo by se tedy předpokládat, že cystein je základním kamenem odolnosti rostlin vůči patogenům. Cystein může být rychle degradován na H_2S , nebo přeměněn na další látky, domněle zapojené do SIR [10].



Obr. 13: *Sírné metabolity domněle zapojené do SIR v rostlinách řepky [10]*

H₂S je pro houby a plísně toxický a rostliny jej mohou vlivem různých enzymatických reakcí spolu s dalšími sirnými sloučeninami uvolňovat do atmosféry. Bylo zjištěno, že při plísňovém napadení se na tomto místě začne hromadit glutathion. Ten spolu s dalšími produkty hydrolýzy glykosinolátů vykazuje toxické či inhibiční účinky pro celou řadu bakterií a hub. V infikované tkáni je také zahájena syntéza phytoalexinu, jehož zapojení v SIR je stále nejasné.

Přesné fungování SIR a funkce jednotlivých sirných sloučenin jsou stále předmětem výzkumů, ale jisté je, že řada sirných sloučenin má antipatogenní a fungicidní účinky [10].

2.2.2.3 VIZUÁLNÍ SYMPTOMY ZPŮSOBENÉ NEDOSTATKEM SÍRY

Deficit síry významně zpomaluje růst rostlin, způsobuje chlorózu listů a zvyšuje riziko onemocnění mykotickými chorobami. V mnoha rostlinách se tyto symptomy podobají symptomům z nedostatku dusíku a nepochybně vedly k mnoha nesprávným diagnózám. Nedostatek síry se nejprve projevuje místy se světlejší barvou částí pole, které jsou na rozdíl od projevu nedostatku dusíku nepravidelně tvarované. Na rozdíl od dusíku také není snadný přenos síry ze starších do mladších částí rostlin, proto se deficitní příznaky projevují nejprve na mladých listech [1,6].

Deficit síry u brukvovitých plodin jako je řepka olejka zpočátku způsobuje načervenalé zbarvení na spodní straně listů. U řepky jsou také listy zkrouceny vrchní stranou dovnitř, květy jsou bledé, semen je málo a jsou deformovaná. Velmi charakteristickým indikátorem nedostatku síry je takzvaný druhý rozkvět řepky. I když plodina s nedostatkem síry odkvetla, může se vrátit do plného květu, pokud jsou zvýšeny dodávky síry. Vliv síry na nakvétání řepky olejky je zřejmý z obrázku 14 [1,6].



Obr. 14: Vliv hnojení sírou na nakvétání řepky olejky. Pole vlevo přihnojeno, vpravo ne [11].

Kritický nedostatek síry způsobuje chlorózu listů, která postupuje od okraje listu k jeho středu. Okolí žilek však zůstává zelené. Chloróza však jen velmi zřídka vede k nekróze, která vzniká z nedostatku dusíku či hořčíku [1].

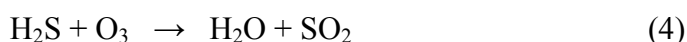
2.2.3 SÍRA V EKOSYSTÉMU

Vliv síry na příjem dusíku

Jelikož metabolismy síry a dusíku jsou vzájemně provázané, tak pro efektivní využití dusíku rostlinami je potřeba dostatečné hnojení sírou. Nedostatek síry způsobuje vyplavování dusičnanů z půdy. Průměrně každý kilogram síry dodaný rostlinám umožní příjem 15 kg dusičnanového dusíku, jenž by jinak unikl do hydrosféry. Bylo vypočítáno, že vlivem sírného deficitu dochází v Německu k roční ztrátě 300000 tun dusíku, což odpovídá 10% celkové spotřeby dusíku v německém zemědělství [12].

Síra a přízemní ozón

V posledních letech se koncentrace přízemního ozonu ve venkovských oblastech severní Evropy zvyšovaly v průměru o 1,8 mg/m³ za rok, zatímco koncentrace síry klesala konstantní rychlostí 0,45 mg/m³ za rok. Zvyšování koncentrací přízemního ozónu může být částečně připisováno snižující se koncentraci síry, jelikož při uvolňování sirovodíku s ním reaguje podle rovnice (4).



Síra také působí kladně na odolnost rostlin proti stresovým faktorům, mezi něž patří zvyšující se obsah přízemního ozónu v ovzduší. V minulém století se rostliny díky zvyšující se koncentraci síry zvládaly vypořádat s rostoucím znečištěním ovzduší. V posledních 20 letech se obsah síry drasticky snižuje, ale poškození lesů se nelepší. Toto může být způsobeno nižší schopností zvládnání stresů vlivem nedostatku síry [12].

Vliv síry na opylovače květů

Včely jsou přitahovány barvou a vzhledem květu, ale především vůní, která má největší dopad na rozhodnutí, zda květ opylí či ne. Chemické rozbory těkavých látek

uvolňovaných kvetoucími rostlinami odhalily více než 700 sloučenin. Mechanismus, podle kterého se včely rozhodují je zatím neznámý.

V řepce olejce bylo zjištěno 34 těkavých látek uvolňovaných při kvetení. Mezi hlavními složkami se nacházejí také dimethyldisulfid, dimethyltrisulfid a isothiokyanáty. Předchozí studie ukazují, že hnojení sírou zvyšuje koncentraci siřných sloučenin v rostlinách a také množství vytěkaných siřných sloučenin. Například 2-fenylethylisothiokyanát vyvolával u včel prokazatelné podmíněné reakce, což vede k závěru, že vliv hnojení sírou na chování opylovačů je pravděpodobný.

Také bylo zjištěno, že v případě řepky dávají včely přednost jasně žlutým květům před bledými květy způsobenými nedostatkem síry. Květy totiž po opylení nejprve ztrácejí barvu a až poté opadají. Pro včely tedy vypadají květy rostlin s nedostatkem síry jako květy již opylené [12].

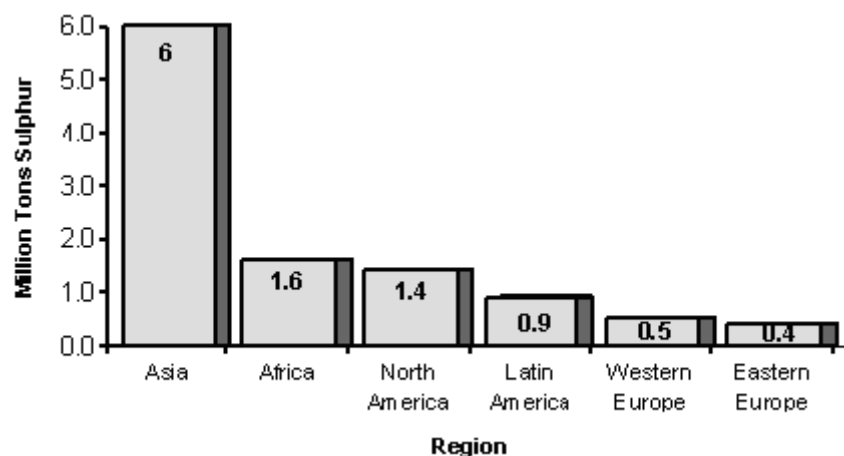
2.3 HNOJENÍ SÍROU

Síru lze rostlinám dodávat ve formě síranů, které mohou bez úpravy přijmout, nebo ve formě elementární, jež musí být prostřednictvím mikrobiální oxidace na síran převedena. Oba tyto typy hnojiv se nacházejí jak v pevné, tak v kapalné formě.

Optimální načasování, dávka a použitá forma síry závisí na konkrétní poptávce plodin po síře a na aplikační technice. Za vlhkých podmínek by měla být dávka síry rozdělena takovým způsobem, že na podzim se hnojení sírou použije k uspokojení poptávky síry na lehkých, písčitých půdách před zimou a na podporu přirozené odolnosti proti chorobám. Na začátku hlavního vegetačního růstu by měla být použita síra spolu s dusíkem, například s chlévským hnojem, v průměru 0.07 kg síry na každý kg dusíku.

Spotřeba siřných hnojiv na orné půdě se k roku 2012 odhaduje na 11 milionů tun siřného ekvivalentu. Jeho regionální rozložení je znázorněno na obrázku 15. Jenom v Číně je 40 milionů hektarů půdy se siřným deficitem.

Převážná část (až 83%) síry je dodávána ve formě síranu amonného a superfosfátu. Jejich výrobní kapacita má ale mírně klesající tendenci. Oproti tomu moderní hnojiva s elementární sírou jsou na vzestupu. Obsah hlavních živin v siřných a vícesložkových hnojivech je shrnut v tabulce 1 [13].

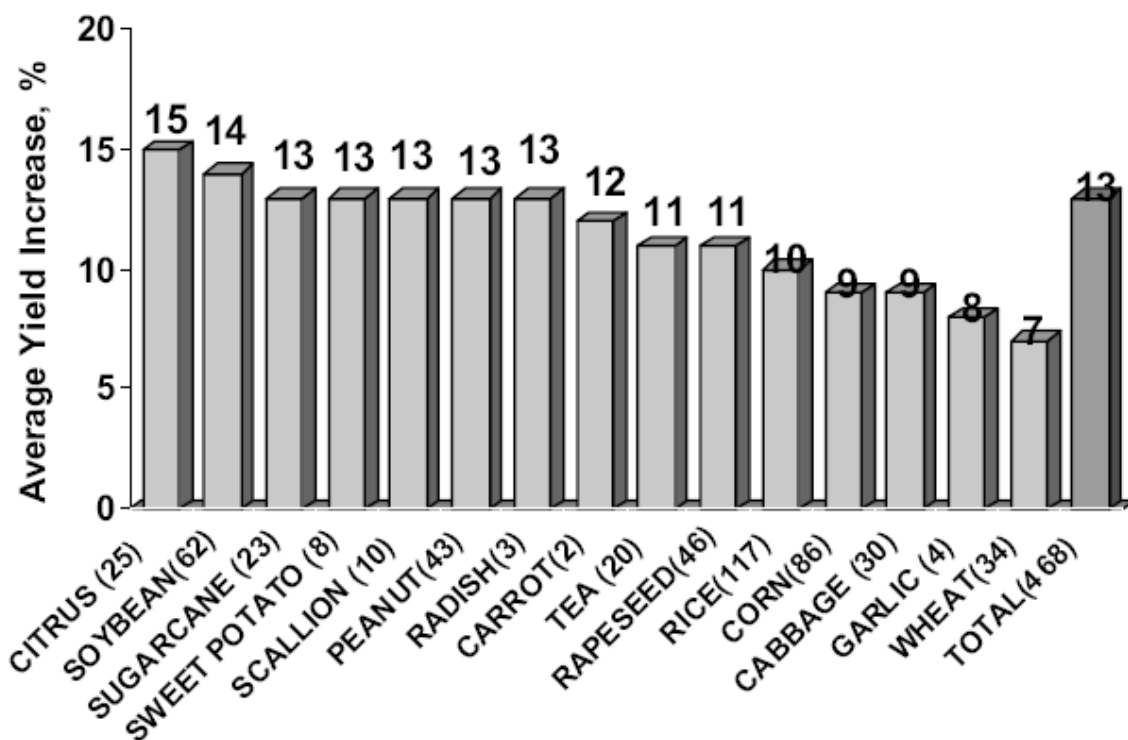


Obr. 15: Regionální rozložení plánované spotřeby sírných hnojiv v roce 2012 ve světě v milionech tun sírného ekvivalentu [13]

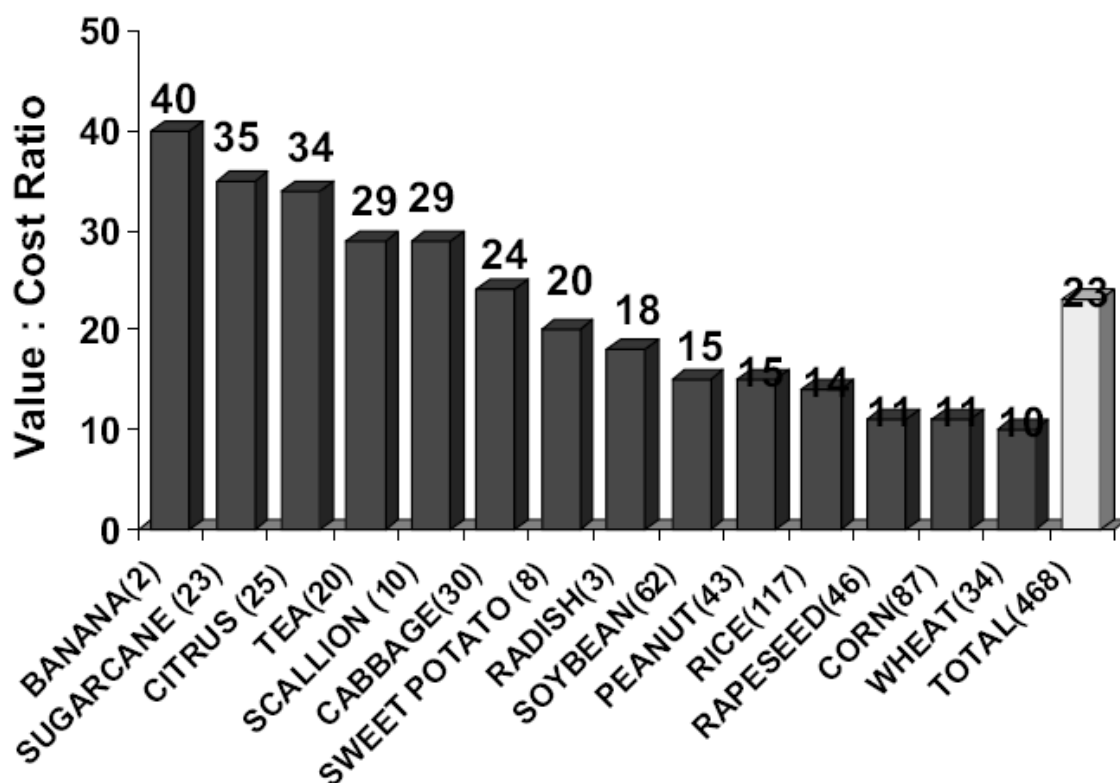
V Číně bylo v letech 1997 – 2003 provedeno celkem 535 pokusů zaměřených na přímé zvýšení výnosů plodin vlivem hnojení sírnými hnojivy. U 87% pokusů znamenalo hnojení sírou výrazné zvýšení výnosů. Průměrné výnosy se u jednotlivých druhů plodin zvýšily o 7 – 30% (viz obrázek 16). Na základě výsledků je pro maximalizaci výnosů většiny plodin zapotřebí 30 kg síry na hektar, jen pro obiloviny je vhodnější dávka 60 kg/ha a pro olejninu až 90 kg síry/ha. Síra byla dodávána ve formě síranu amonného, elementární síry, sádrovce, fosfosádry a SSP. Mezi vlivy jednotlivých hnojiv na výnosy nebyly pozorovány výrazné rozdíly.

Hnojení sírou hraje velkou roli v zajištění kvality plodin a zvyšuje tedy jejich tržní hodnotu. Například u čaje je indexem kvality obsah aminokyselin v listech a u pomerančů obsah vitamínu C. Z experimentů z let 1999 – 2002 vyplývá, že obsah aminokyselin v čajových lístcích se vlivem dostatečného hnojení sírou zvýšil o 6,6% a obsah vitamínu C v pomerančích o 4,4%. Významné je pro kvalitu a tudíž i cenu také snížení obsahu dusičnanů v rostlinných pletivech, které při experimentech dosahovalo 10 – 50%.

U hnojiva je důležitý poměr zisku ze zvýšené produkce způsobené přihnojováním ku nákladům vynaloženým na hnojení. Na obrázku 17 je vidět, že u sírných hnojiv je tento poměr okolo deseti a vyšší. Přitom poměr nad 2,5 je již považován za ziskový [14].



Obr. 16: Průměrné zvýšení výnosů jednotlivých plodin v reakci na hnojení sírou. V závorkách jsou uvedeny počty pokusů [14].



Obr. 17: Poměry zisku, souvisejícího s hnojením sírnými hnojivý, ku nákladům na hnojení u jednotlivých plodin. V závorkách jsou uvedeny počty pokusů [14].

Tabulka 1: obsah nejdůležitějších živin v sírných hnojivech [13]

Sírná hnojiva	Obsah (%)			
	S	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Dusičnan amonný se síranem amonným	7 až 16	nad 30	0	0
Dusičnan amonný se sádrovcem	3 až 6	24 až 27	0	0
Směs fosforečnanu a síranu amonného	6 až 17	proměnný	proměnný	0
Polysulfid amonný	40 až 45	20 až 21	0	0
Síran amonný	24	21	0	0
Síran amonný kapalný	9	8	0	0
Thiosíran amonný pevný	43	19,5	0	0
Thiosíran amonný kapalný	26	12	0	0
Dusičnan amonný se sírou	1 až 5	15	0	0
Síran vápenatý (dihydrát sádrovce)	17 až 18	0	0	0
Síran vápenatý (hemihydrát sádrovce)	19 až 22	0	0	0
Síran vápenatý (anhydrid sádrovce)	22 až 24	0	0	0
Obalovaný SSP (jednoduchý superfosfát)	28 až 50	0	5 až 16	0
Pyrit	54	0	0	0
Síran hořečnatý (Epsom sůl)	13	0	0	0
Síran hořečnatý (Kieserit)	10 až 23	0	0	0
Směsné NK se sírou	5,2 až 10	proměnný	0	proměnný
Směsné NP se sírou	2 až 21	proměnný	proměnný	0
Směsné NPK se sírou	2 až 17	proměnný	proměnný	proměnný
Směsné PK se sírou	2 až 15	0	proměnný	proměnný
Roztoky hnojiva NS solutions	2 až 6	7 až 35	0	0
Síran draselno - hořečnatý	22	0	0	22
Síran draselný	17 až 18	0	0	48 až 52
Thiosíran draselný	17	0	0	25
Jednoduchý superfosfát - SSP	11 až 14	0	16 až 20	0
Síra (elementární)*	50 až 100	0	0	0
Sírný bentonit	90	0	0	0
Sírou potažený DAP	12	12 až 15	40	0
Sírou potažený MAP	12	8 až 10	44	0
Sírou potažený TSP (trojitý superfosfát)	10 až 20	0	38 až 43	0
Sírou potažená močovina	10 až 14	38 až 40	0	0
Síra s mikroživinami	2 až 80	0	0	0
Močovina se sírou	5 až 6	40	0	0
Síran močoviny	9 až 18	10 až 28	0	0
Síran zinečnatý	11	0	0	0

* síra jako mikronizovaná i jako kapalná

2.3.1. HNOJENÍ OXIDICKÝMI A JINÝMI SLOUČENINAMI SÍRY

Síran amonný

Většinou se vyrábí jako vedlejší produkt jiných průmyslových odvětví. Odhaduje se, že až 70% globální produkce pochází z výroby kaprolaktamu, meziprojektu při výrobě syntetických vláken. V roce 2000 bylo vyrobeno 18 milionů tun síranu amonného, což jsou 4 miliony tun sirného ekvivalentu. Tři čtvrtiny produkce se používají přímo a zbytek se míchá s dalšími látkami do směsných hnojiv.

Jeho hlavními výhodami jsou nízká hygroskopičnost, stálost a dobrý poměr N/S. Dříve byla evropská produkce vyvážena jako hnojivo do rozvojových zemí, ale nyní je síran amonný používán k uspokojení evropského sirného deficitu. Jeho míchání s dusičnanem amonným je z bezpečnostních důvodů omezeno. V posledních letech je používán i ve směsi s granulovanou močovinou a jako složka kapalných hnojiv [13].

Superfosfát (SSP)

Superfosfát byl jedním z hlavních zdrojů fosforu a doposud je hlavním hnojivem v Číně, Indii, Brazílii, Austrálii a na Novém Zélandu kvůli vysokému obsahu fosforu a síry. Celkový ekvivalent síry v použitém superfosfátu v roce 2000 byl 4 miliony tun. Výroba superfosfátu má, vzhledem k rostoucí konkurenci na trhu směsných hnojiv, tendenci k mírnému poklesu [13].

Síran draselný

Je to hlavní hnojivo obsahující draslík a síru. Přibližně polovina světové produkce vzniká přímo ze zpracování potaše nebo solanky. Také se vyrábí tzv. Mannheimovým procesem, tj. reakcí chloridu draselného a kyseliny sírové. Roční sirný ekvivalent je asi 300 tisíc tun [13].

Síran draselno – hořečnatý

Používá se tam, kde je nedostatek S, K a Mg. Je výhodný pro rostliny vyžadující nízký obsah chloridů [13].

Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Má neutrální reakci a proto je použitelný na všechny druhy půd. Díky jeho dobré rozpustnosti jsou Mg i S okamžitě přístupné rostlinám. Dá se použít samostatně, ve směsi hnojiv i jako roztok pro listový postřik. Kieseritové produkty se vyskytují hlavně na evropském trhu a to hlavně v granulované formě [13].

Epsom sůl

Je to heptahydrát síranu hořečnatého. Je rozpustný ve vodě a hořčík a síra jsou tedy snadno dostupné rostlinám. Používá se často jako listový postřik pro překonání kritického nedostatku síry [1,15].

Síran vápenatý (Sádrovec)

Hlavní odpad při odsiřování kouřových plynů. Může však obsahovat větší množství těžkých kovů [13].

Nitrofosfáty se sírany

Hnojiva získaná reakcí fosfátové horniny s kyselinou dusičnou. Dusičnan vápenatý se oddělí a kyselina fosforečná je zneutralizována čpavkem. Využití nacházejí zejména v Evropě. Přidáním rozpustného síranu je vysrážen síran vápenatý a hnojivo obsahuje rozpustný síran. Síran vápenatý může být odfiltrován nebo ponechán. Kombinovaná hnojiva získaná nitrofosfátovým procesem mohou obsahovat 2 – 21% síry [13].

Thiosíran amonný (ATS)

Je rozpustný a kompatibilní s různými ionty. Používá se kapalný jako 60% roztok. Thiosíran je unikátní tím, že obsahuje síru ve dvou oxidačních stavech a v půdě tedy vzniká přibližně stejné množství síranu a elementární síry. Dále se používají thiosíran draselný a vápenatý. Thiosírany jsou bezpečné a nekorozivní. Používají se v Severní Americe a západní Evropě [13].

2.3.2. HNOJENÍ ELEMENTÁRNÍ SÍROU

Používání elementární síry jako hnojiva se rozšířilo hlavně v Evropě. Nadbytky síry z rafinací a nezvyšující se výroba síranových hnojiv obrátily pozornost k možnému využití elementární S jako hnojiva. Výhodou je snížení nákladů na dopravu a manipulaci, jelikož obsah účinné látky je až 100%. Na pastvinách, nebo plochách s možností vyplavování síranů je výhodou také postupná oxidace elementární síry.

S^0 se snadno zapracuje do směsných hnojiv, ale mělo by se z bezpečnostních důvodů předejít kombinaci s dusičnanem amonným [13].

Mikronizovaná granulovaná síra

Skládá se z částic menších než 74 μm spojených vodorozpustným pojivem. Díky obsahu síry asi 95% šetří náklady na dopravu a manipulaci. Předností je také nízká citlivost na ztráty vyluhováním v oblastech s vysokou intenzitou srážek díky postupnému uvolňování síranů do půdního prostředí. Granule mikronizované elementární síry se v půdě zcela rozpadají vlivem smáčení. Rozpadu granulí napomáhá vystavení povětrnostním vlivům na povrchu půdy před zaoráním [6].

S – bentonit

Obsahuje asi 90% S^0 . S-bentonitové tablety se vyrábí přidáním bentonitu do roztavené síry. Mají velice dobré mechanické vlastnosti a rozptyl je podobně jako u granulované síry umocňován povětrnostními vlivy. Granule S-bentonitu bobtnají a rozpadají se, čímž napomáhají rozptýlení částic síry. [6,13].

Sírné suspenze

Přídavkem jemně mleté S^0 k vodě, obsahující 2 až 3% attapulgitového jílu, se získá suspenze s obsahem 40 až 60% S^0 . Tato suspenze může být aplikována přímo do půdy, nebo kombinována s dalšími suspenzními hnojivy [6].

Dihydrogen a hydrogenfosforečnan amonný obalované sírou

Na granule fosforečného hnojiva se nastříkuje tavenina elementární síry. Novinkou je síru a sírany obsahující hnojivo dihydrogenfosforečnan amonný (MAP) obsahující 15%

S, 15% N a 15% P₂O₅. Síra je z 50% ve formě síranu pro okamžitou spotřebu a dalších 50% je ve stavu elementárním pro dlouhodobý účinek. Tento MAP je vhodný pro směsi s jinými granulovanými hnojivými, nebo pro přímou aplikaci. [13].

Superfosfát obohacený sírou

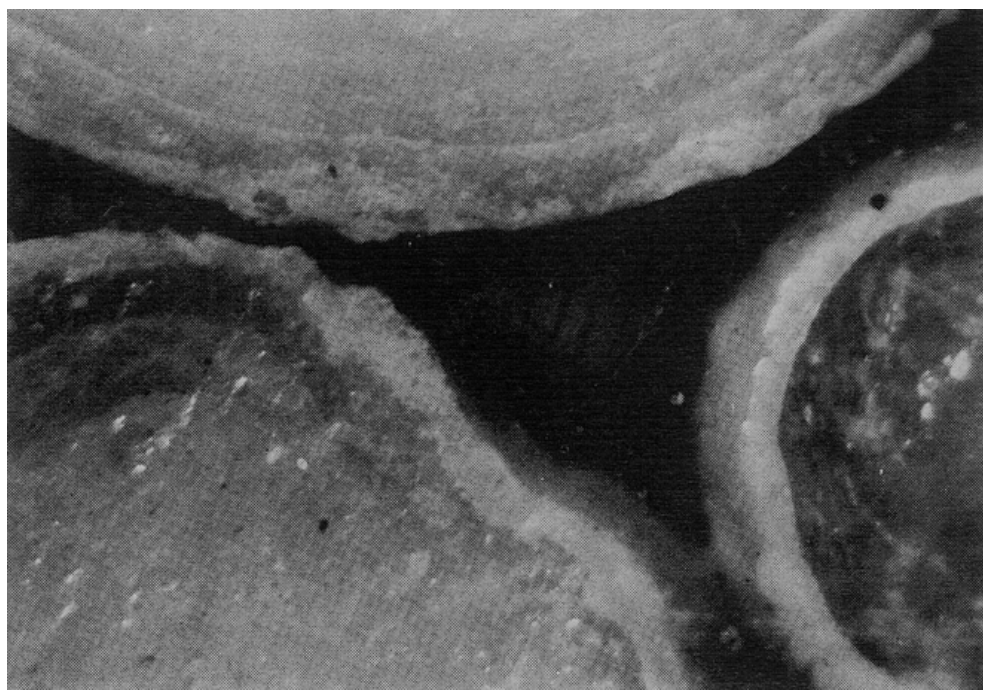
Síran obsažený v superfosfátu je doplněn elementární sírou pro dlouhodobý účinek. Je ideální v oblastech s velkými ztrátami živin vyplavováním [13].

Močovina obalovaná sírou (SCU)

Močovina je dusíkaté hnojivo obsahující 40% dusíku. Sírou se už asi 40 let obaluje kvůli její nerozpustnosti ve vodě a s tím souvisejícímu pomalému uvolňování dusíku. Je také zdrojem elementární síry, tedy postupně uvolňovaných síranů [15].

Vyrábí se nástřikem roztavené síry na přehřáté částice močoviny. Jakmile se síra dotkne povrchu, tak tuhne a tvoří povlak granule. Síra se uvolňuje pomalu a také zajišťuje pomalé uvolňování dusíku z močoviny. Technologie je relativně jednoduchá a síra je levný obalový materiál. Má ovšem malou odolnost proti nárazu a otěru. Proto se na vrstvu síry nanáší ochranná vrstva polymeru nebo dehtu, který zároveň zaplní mikroskopické póry a trhliny sírného obalu [16].

Granule sírou obalované močoviny v řezu jsou k vidění na obrázku 18.

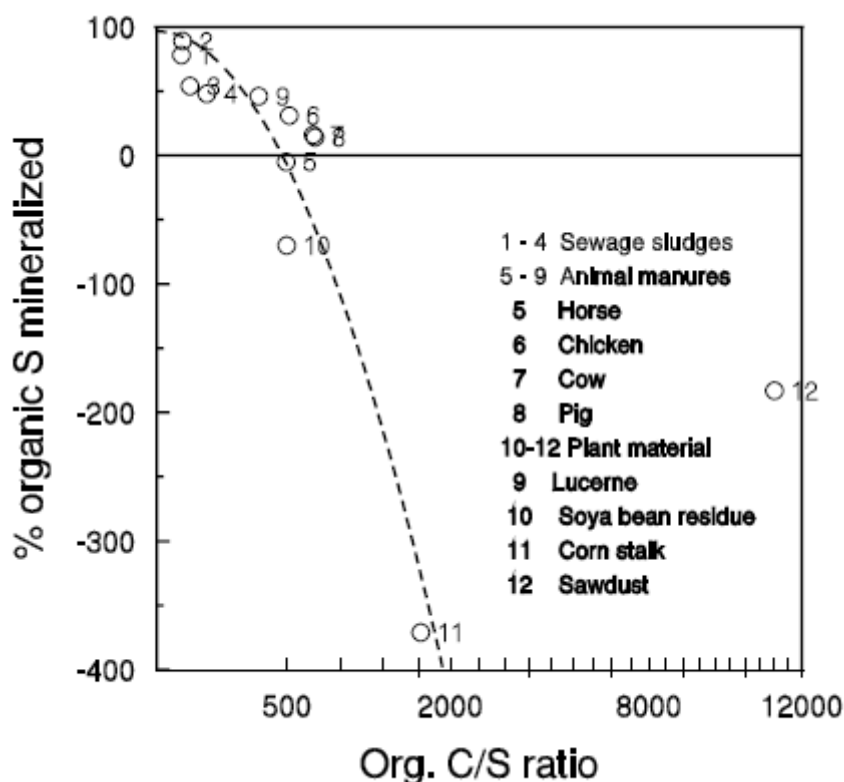


Obr. 18: Řez granulemi močoviny obalené sírou [17].

2.3.3 HNOJENÍ SÍROU V EKOLOGICKÉM ZEMĚDĚLSTVÍ

Na biofarmách nesmí být používána syntetická průmyslová hnojiva. Oproti tomu elementární síra a přírodní suroviny obsahující síru jako element či síran jsou povolena. V biozemědělství je síra důležitá pro své fungicidní a akaricidní účinky, neboť se zde nemohou používat pesticidy. Jsou prokázány příznivé účinky S^0 jako prevence padlí, rzí, strupovitostí a různých parazitujících roztočů.

Síra je obsažena v přírodních hnojivech jako je například chlévský hnůj, kejda a komposty. Tyto hnojiva jsou však na síru chudá a jejich poměr C/S navíc ovlivňuje mineralizaci organické síry, viz obrázek 19. Například pokud se na hektar půdy použije 20 tun chlévského hnoje, který obsahuje 16 kg síry, je v prvním roce mineralizováno pouze 2,6 kg síry [18].



Obr. 19: Závislost množství mineralizované organické síry na poměru C/S v organickém hnojivu. Legenda: 1 až 4 kaly z čističek, 5 až 9 zvířecí odpady (5 koňské, 6 drůbeží, 7 hovězí, 8 prasečí), 9 až 12 rostlinný materiál (9 vojtěška, 10 zbytky sojových bobů, 11 stonky kukuřice, 12 piliny) [18].

Síra nemá v biozemědělství význam pouze jako ochrana před plísněmi, nemocemi a škůdci, ale pomalu se stává významnou živinou. Vzhledem k nižším výnosům oproti konvenčnímu zemědělství a přechodným jarním nedostatkům dusíku nejsou ale symptomy nedostatku síry na biofarmách tak patrné. Hnojení sírou má ale příznivý vliv na snížení obsahu dusičnanů v zelenině a je klíčovým prvkem ve fixaci dusíku u luštěnin [8].

Dostatečný obsah síru obsahujících aminokyselin, hlavně methioninu, je důležitý pro výživu monogastričních zvířat, především drůbeže. V ekologických chovech není dovoleno přidávání syntetických aminokyselin do krmných směsí, které je tedy musejí obsahovat v dostatečném množství [18].

2.3.4 SOUČASNÉ TRENDY V HNOJIVECH OBSAHUJÍCÍCH ELEMENTÁRNÍ SÍRU

Elementární síra má v hnojivech často funkci obalu působícího pozvolný účinek ostatních živin, například u superfosfátu, trojitého superfosfátu či močoviny. Může také tvořit doplňkovou složku v hnojivu obsahujícím síran (například dříve zmíněný MAP). Vývoj účinnějších a ekologičtějších hnojiv jde stále kupředu a zde je několik příkladů hnojiv patentovaných v poslední době:

Močovina obalená sírou a alkydovou pryskyřicí

Technologie patentovaná v březnu roku 2011 používá spolu se sírou jako obalový materiál pro výrobu hnojiva s řízeným uvolňováním živin alkydovou pryskyřicí. Cílem bylo poskytnout ekologické, biologicky odbouratelné obalované hnojivo. Alkydová pryskyřice je rozpustná ve vodě, elementární síra není a podléhá v půdě mikrobiální oxidaci.

Podle potřeby je možné obal uspořádat různě. Jádrem granule tvoří jako obvykle močovina. Ta je obalena buďto sírou a poté pryskyřicí, nebo je jádro obaleno pryskyřicí a síra tvoří vnější vrstvu. Na povrchu jsou granule obaleny vhodným anorganickým práškovým materiálem pro zvýšení odolnosti proti otěru [16].

Bentonit se sírou a lignosulfonáty

Technologie patentovaná roku 2008 vede k hnojivu, které může uvolňovat do půdy částice elementární síry ještě o menší velikosti, nežli tomu je u produktu z klasické výroby založené na smíchání mletého bentonitu s roztavenou sírou. Vyrábí se smísením jemně mleté síry s práškovým bentonitem a vodným roztokem lignosulfonátu. Poté se směs granulje do pelet či kulovitých granulí a suší se. Výsledné hnojivo obsahuje 60 - 95% síry, 4 - 20 % bentonitu a 1 - 8% lignosulfonátu. Vzhledem k tomu, že je použita mikronizovaná síra namísto roztavené, tak je granule pórovitá a vlhkost tak rychleji nabobtná bentonitovou složku.

Výrobek obsahuje sodný nebo vápenatý lignosulfonát a sodný či vápenatý bentonit. Velikost částic je do 120 mikrometrů. Lignosulfonát vykazuje vlastnosti smáčedla a podporuje rovnoměrné rozptýlení síry v produktu. Granule mají průměr 2 – 4 mm a jejich výroba je levnější než klasická výroba s roztavenou sírou [19].

3 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo vypracování literární rešerše o využití elementární síry jako hnojiva pro výživu rostlin. Rešerše se věnuje chování síry v půdě, její funkci v rostlinách a hnojivům, především na bázi elementární síry. Převážná většina použitých literárních zdrojů byla publikována v posledních deseti až patnácti letech.

Síru přijímají rostliny převážně kořenovým systémem ve formě síranu. Tento prvek plní v rostlinných organismech řadu důležitých funkcí. Je součástí esenciálních aminokyselin a řady dalších látek nepostradatelných pro řádný vývoj rostlin. Dostatečný příjem síry působí kladně na jejich zdravotní stav, na výnosy zemědělských plodin, vede ke snižování obsahu dusičnanů v rostlinných pletivech a zvyšuje příjem dusíku, má fungicidní a akaricidní účinky a má pozitivní vliv i na opylování kvetoucích rostlin.

Vlivem razantního omezení emisí SO_2 se hlavně v půdách západní Evropy začaly vyčerpávat zásoby síry, její deficit ovšem existuje po celém světě. Největšími nedostatky této živiny trpí půdy v Číně a Indii, tedy v zemích, které musejí z omezené zemědělské plochy uživit obrovské množství obyvatel a musejí tedy svoje zemědělství co nejvíce zefektivnit.

Sírné sloučeniny byly kdysi v hnojivech přítomny jako balastní látky, které však byly s přechodem na modernější technologie a produkty z hnojiv úplně vytlačovány, což spolu s náhlým odsířením spalín i paliv vedlo k rychlému poklesu obsahu síry v půdě, který je nezbytné zastavit. Dnes existuje velké množství hnojiv na bázi síranové, thiosíranové, sulfidové či ve formě elementární síry. Oxidické sloučeniny síry se často používají v kombinovaných hnojivech, ať už pevných či kapalných. Elementární síra se používá mikronizovaná, ať již ve formě suspenzního hnojiva, nebo jako složka či obal hnojiva pevného, jedno- či vícesložkového. Nejrozšířenější jsou sice stále klasická síranová hnojiva, jejich objem však v důsledku opouštění technologií, při nichž odpadají, postupně klesá, a tak je ve vyspělém světě stále více soustředěna pozornost na hnojiva na bázi elementární síry.

Elementární síra, jakožto odpad z odsiřování ropy a uhlí, je levnou surovinou pro výrobu hnojiv. Je zajímavá také pro svůj dlouhodobý pozvolný účinek, neboť k tvorbě rostlinami přijatelných síranů dochází až vlivem bakteriální oxidace v půdě, což je výhodné pro plynulý, rovnoměrný vývoj a růst plodin a zabraňuje vyplavování síranů při

vydatnějších srážkách. Proto se předpokládá další zvyšování podílu hnojiv na bázi elementární síry na trhu s hnojivy.

4 LITERATURA

1. Barker A. V., Pilbeam D. J.: Handbook of Plant Nutrition. Taylor & Francis, Boca Raton, 2007.
2. Ryant, P., Hlušek, J.: Agrochemical use of waste elemental sulphur in growing white mustard. Polish Journal of Chemical Technology 9(2) (2007) 83-89.
3. Síra kapalná. Bezpečnostní list společnosti PARAMO a.s. Pardubice, 1999.
4. http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002_v1/hesla/kolobeh_siry.html
5. Richter R., Hlušek J.: Výživa a hnojení rostlin – síra. Vysoká škola zemědělská v Brně, 1994.
6. Havlin J. L., Beaton J. D., Tisdale S. L., Nelson W. R.: Soil Fertility and Fertilizers. Prentice Hall, New Jersey, 1999.
7. Vidyalakshmi R., Paranthaman R., Bhakyaraj R.: Sulphur Oxidizing Bacteria and Pulse Nutrition. World J. Agric. Sci. 5(3) (2009) 270-278.
8. <http://www.spaceship-earth.de/REM/Na9.jpg>
9. <http://technology.infomine.com/enviromine/ard/microorganisms/roleof.htm>
10. Salac I.: Sulfur nutrition and its significance for crop resistance – a case study from Scotland. Landbauforschung Völkenrode, Special Issue 283, (2005) 111-119.
11. Lagreid M., Böckman O. C., Kaarstad E. O.: Agriculture, Fertilizers and the Environment. CABI Publishing, New York, 1999.
12. Schnug E.: The role of sulfur in sustainable agriculture. Landbauforschung Völkenrode, Special Issue 283, (2005) 131-135.
13. Messick, D; Global sulphur requirement and sulphur fertilizers. Landbauforschung Völkenrode, Special Issue 283 (2005) 97-104.
14. Fan M. X.: Advances in sulfur fertilizer requirement and research for Chinese agriculture: Summary of field trial data from TSI's China project from 1997 to 2003. Landbauforschung Völkenrode, Special Issue 283, (2005) 15-22.
15. Gowariker V.: The Fertilizer Encyclopedia, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2009.
16. Chan H.: Water soluble alkyd resin – sulphur coated controlled release fertilizer and preparation thereof. Patent US 2011/0072871 A1 (2011).
17. Bloumin E. M., Rindt D. W., Moore O. E.: Sulfur-Coated Fertilizers for Controlled Release: Pilot Plant Production. J. Agr. Food Chem. 19(5) (1971).

18. Paulsen H.: Sulfur in organic farming. Landbauforschung Völkenrode, Special Issue 283 (2005) 105-110.
19. Pelczarski Z.: Sulfur fertilizer and granulated sulfur fertilizer manufacturing method. Patent WO 2008024007 (2008).

Seznam použitých zkratk:

ATS	thiosíran amonný
DAP	hydrogenfosforečnan amonný
MAP	dihydrogenfosforečnan amonný
NK	hnojivo obsahující dusík a draslík
NP	hnojivo obsahující dusík a fosfor
NPK	hnojivo obsahující dusík, fosfor a draslík
PK	hnojivo obsahující fosfor a draslík
SCU	sírou obalená močovina
SIR	koncept sírou indukované rezistence rostlin
SSP	jednoduchý superfosfát
TSP	trojitý superfosfát