ACTA AGROPHYSICA

Urszula Kotowska, Teresa Włodarczyk

PRZEMIANY MINERALNYCH FORM AZOTU W GLEBIE NAWADNIANEJ OCZYSZCZONYMI ŚCIEKAMI

119

Instytut Agrofizyki
im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
w Lublinie

Rozprawy i Monografie
2005 (2)

Komitet Redakcyjny

Redaktor Naczelny
Ryszard T. Walczak, czł. koresp. PAN

Zastępca Redaktora Naczelnego
Józef Horabik

Sekretarz Redakcji
Wanda Woźniak

Rada Redakcyjna
Tomasz Brandyk, czł. koresp. PAN - przewodniczący

Ryszard Dębicki
Bohdan Dobrzański
Danuta Drozd
Franciszek Dubert
Tadeusz Filipek
Józef Fornal
Jan Gliński, czł. rzecz. PAN
Grzegorz Józefaciuk
Eugeniusz Kamiński
Andrzej Kędziora
Tadeusz Kęsik
Krystyna Konstankiewicz
Janusz Laskowski
Jerzy Lipiec
Piotr P. Lewicki
Stanisław Nawrocki, czł. rzecz. PAN
Edward Niedźwiecki
Viliam Novák, Słowacja
Josef Pecen, Czechy
Tadeusz Przybysz
Stanisław Radwan, czł. koresp. PAU
Jan Sielewiesiuk
Witold Stępniewski
Zbigniew Ślipek
Bogusław Szot

Opiniował do druku
prof. dr hab. Kazimierz Januszek

Adres redakcji

Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, P.O. Box 201
20-290 Lublin 27, tel. (0-81) 744-50-61, e-mail: editor@demeter.ipan.lublin.pl
http: //www.ipan.lublin.pl

Publikacja indeksowana przez
Polish Scientific Journals Contents - Life Sci. w sieci Internet
pod adresem http://www.psjc.icm.edu.pl

Część pracy wykonano w ramach projektu badawczego zamawianego nr PBZ 31-03
finansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 1995-1998

© Copyright by Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, Lublin 2005

ISSN 1234-4125

Wydanie I. Nakład 150 egz. Ark. wyd. 5,0
Skład komputerowy: Marek Pazur
Druk: Drukarnia *ALF-GRAF*, ul. Kościuszki 4, 20-006 Lublin

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP 5
2. AZOT I JEGO ZNACZENIE W UKŁADACH: GLEBA–WODA–ROŚLINA–CZŁOWIEK 5
2.1. Przemiany azotu glebowego 6
2.1.1. Forma amonowa 6
2.1.2. Forma azotanowa 7
2.1.3. Redukcja dysymilacyjna azotanów 7
2.2. Azot w środowisku naturalnym w stanie równowagi dynamicznej 8
2.3. Azot w środowisku naturalnym w stanie zaburzonych procesów biochemicznych 8
2.4. Ochrona wód przed nadmiarem azotu 9
2.4.1. Oczyszczanie ścieków przez glebę 10
2.4.2. Zastosowanie roślin do oczyszczania ścieków 11
2.4.3. Oczyszczalnie korzeniowe 12
3. OBIEKT BADAŃ 13
3.1. Warunki glebowe 14
3.2. Roślinność 14
3.3. Charakterystyka oczyszczalni ścieków „Hajdów" 15
3.3.1. Charakterystyka chemiczna ścieków 15
4. METODY BADAŃ 16
4.1. Pobór prób 16
4.2. Oznaczanie form azotu mineralnego 17
5. WYNIKI I DYSKUSJA 18
5.1. Ścieki z oczyszczalni „Hajdów" 18
5.2. Charakterystyka obiektu badawczego przed założeniem doświadczenia 18
5.2.1. Przemiany formy amonowej 18
5.2.2. Przemiany azotanów(V) 20
5.2.3. Proces mineralizacji azotu 23
5.3. Przemiany azotu na polach irygowanych ściekami po II^{o} oczyszczania 24
5.3.1. Analiza porównawcza przemian azotu w zależności od uprawianej rośliny 26
5.3.1.1. Przemiany formy amonowej 27
5.3.1.2. Przemiany formy azotanowej(V) 32
6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW 49
6.1. Obiekt badawczy przed nawodnieniami 49
6.2. Obiekt badawczy po nawodnieniach 49
7. WNIOSKI 50
8. PIŚMIENNICTWO 51
9. STRESZCZENIE 56
10. SUMMARY 57

1. WSTĘP

Woda odgrywa szczególną rolę we współzależnych procesach zachodzących w ekosystemach stanowiąc podstawowy, niezbędny dla ich funkcjonowania, abiotyczny element środowiska. Jest ona jednocześnie bardzo cennym i odnawialnym surowcem o zmiennych w czasie zasobach, spełniającym wielorakie i podstawowe funkcje w działalności gospodarczej.

Te szczególne funkcje wody sprawiają, że konieczna jest nie tylko ochrona jej przed zanieczyszczeniami, ale również racjonalne, oszczędne gospodarowanie jej zasobami. Ochrona jakościowa i ilościowa zasobów wodnych stanowi bowiem integralny element ochrony środowiska.

Problem zanieczyszczenia wód jest problemem globalnym ponieważ większość głównych rzek przepływa przez terytoria wielu krajów.

W Polsce problem ochrony wód jest niezwykle ważny nie tylko w związku z ochroną basenu Morza Bałtyckiego, ale również dlatego, że Polska jest krajem o ubogich, nierównomiernie rozmieszczonych zasobach wód powierzchniowych.

Poważne zagrożenie dla środowiska wodnego stanowią nieoczyszczone ścieki przemysłowe. Polska ma znaczący udział w zanieczyszczeniu Morza Bałtyckiego związkami azotu oraz innymi makro- i mikroelementami.

Wejście Polski w struktury Unii Europejskiej nakłada na nas obowiązek odprowadzania ścieków do wód i ziemi zgodnie z normami obowiązujących w UE tj. dla azotu 15 g $N \cdot m^{-3}$.

Wprowadzenie odpadów do gruntu jest najstarszą formą ich utylizacji. Jest to najbardziej naturalna metoda, gdyż substancje wracają na miejsce, w którym zostały wyprodukowane, a ponadto w ten sposób zamyka się obieg materii. Rozwój techniki i cywilizacji przerwał ten obieg, a jego odtworzenie jest trudne. W wielu miejscach jest nawet niemożliwe.

Podstawowymi zasadami prawidłowego odprowadzania ścieków do ziemi są: właściwa ocena warunków gruntowo-wodnych terenu, wybór odpowiedniej metody infiltracji i staranne wykorzystanie urządzeń do podziemnego rozsączania ścieków oraz bardzo dobre wstępne oczyszczanie ścieków z zawiesin i tłuszczów.

Odprowadzenie ścieków miejskich do gruntu i ich rolnicze wykorzystanie stanowi alternatywne rozwiązanie problemu ochrony zbiorników wodnych.

2. AZOT I JEGO ZNACZENIE W UKŁADACH: GLEBA–WODA–ROŚLINA–CZŁOWIEK

W każdym ekosystemie ziemnym z atmosfery i litosfery dostarczane są nowe ilości składników pokarmowych dla wzrostu roślin. Jednak wzrost roślin nie za-

leży jedynie od tych składników, ale przede wszystkim od wewnętrznego obiegu i retencji wcześniej wprowadzonych składników pokarmowych. Ważne biochemicznie pierwiastki są akumulowane w ekosystemach ziemnych poprzez pobór biotyczny, podczas gdy niewykorzystane pierwiastki przechodzą przez te systemy na prostych zasadach geochemicznych [32,70]. Azot podobnie jak inne pierwiastki podlega cyklicznemu obiegowi w przyrodzie.

2.1. Przemiany azotu glebowego

Przemiany związków azotowych w glebie mają istotny wpływ na ogólny, przyrodniczy obieg azotu. Na bogaty zespół przemian prowadzących do różnorodnych przekształceń organicznych i mineralnych związków azotowych w glebie składają się głównie procesy związane bezpośrednio z funkcjonowaniem organizmów żywych, bądź reakcje biochemiczne sterowane przez enzymy, wydzielane przez żywe komórki lub dostające się do gleby po ich rozkładzie [4,26,43,65,76].

Źródłem azotu w glebach uprawnych są: resztki pożniwne, nawozy zielone, obornik, nawozy mineralne oraz sole amonowe i azotany pochodzące z opadów atmosferycznych. Ponadto azot atmosferyczny jest wiązany przez pewne mikroorganizmy [49].

Ubytek azotu powodowany jest pobieraniem przez rośliny i drobnoustroje, wymywaniem i stratami przez ulatnianie się w postaci gazowej. Większa część dodanego do gleby azotu przechodzi wiele przemian. Ruchliwość azotu w glebie jest znaczna i dorównuje ruchliwości węgla.

Najważniejszym czynnikiem wpływającym na proces immobilizacji i mineralizacji azotu jest stosunek C:N w substancji organicznej wprowadzonej do gleby [24].

2.1.1. Forma amonowa

Jakkolwiek termin mineralizacja dotyczy całej serii reakcji biochemicznych, to w końcowym ogniwie prowadzi do powstania bardziej lub mniej złożonych związków organicznych, amoniaku lub azotu amonowego. Ten ostateczny efekt mineralizacji ma zasadnicze znaczenie dla roślin wyższych, gdyż azot amonowy jest formą bezpośrednio pobieraną przez ich system korzeniowy, a także stosunkowo łatwo przekształca się dalej w azotany.

Utlenianie formy amonowej N, zwane procesem nitryfikacji, prowadzące do powstania azotu azotanowego jest jedną z reakcji biochemicznych zachodzących w glebach dobrze napowietrzonych.

2.1.2. Forma azotanowa

Nitryfikacja jest procesem enzymatycznego utleniania azotu. Przebiega w dwu kolejnych skoordynowanych procesach i jest wywołana przez dwie oddzielne grupy bakterii z rodzaju *Nitrosomonas* – I etap reakcji z wydzieleniem kwasu azotowego(III) i *Nitrobacter* – II etap reakcji, gdzie następuje jego utlenienie do formy azotanowej(V). W warunkach korzystnych dla przebiegu obydwu reakcji, drugi etap następuje tak szybko po pierwszym, że wyklucza możliwość nagromadzenia azotanów(III). Jest to zjawisko bardzo korzystne, ponieważ azotany(III) w każdym stężeniu są szkodliwe dla roślin.

$$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H_2O + 4H^+ + 5{,}4 \cdot 10^5 J$$
$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^- + 1{,}4 \cdot 10^5 J$$
$$2NH_4^+ + 4O_2 \rightarrow 2NO_3^- + 2H_2O + 4H^+ + 6{,}8 \cdot 10^5 J$$

Chociaż mikrobiologiczne populacje gleby mogą adaptować się do bardzo zróżnicowanych warunków polowych, nitryfikacja jest generalnie niższa przy niskim pH, niskim stężeniu O_2, niskiej wilgotności gleby i wysokim stosunku C/N [13,58,61,72].

Oaks [46] wykazał, że rośliny, które zużywają NH_4^+ jako źródło azotu dążą do zakwaszania strefy wokół korzeni. Pobór NO_3^- ma przeciwny efekt, ponieważ roślina uwalnia wtedy jony HCO_3^- i kwasy organiczne, aby zrównoważyć ładunek ujemny [30,45].

Łatwość przemieszczania azotanów nieograniczona przez procesy sorpcyjne, zwiększa ich dostępność i sprzyja pobieraniu tej formy azotu przez rośliny w porównaniu z formą amonową. Z drugiej jednak strony azotany są znacznie bardziej narażone na straty niż sole amonowe, również ze względu na większą różnorodność procesów prowadzących do strat. Oprócz strat w postaci gazowej (NO, N_2O i N_2) [68] znaczną rolę odgrywa wymywanie z gleby przez wody opadów, jak i łatwość migracji dyfuzyjnej [15,40].

2.1.3. Redukcja dysymilacyjna azotanów

W warunkach anaerobiozy wywołanych wysokim uwilgotnieniem gleby, lub jej całkowitym zalaniem, bakterie wykorzystują tlen zawarty w azotanach(V) lub azotanach(III). Organizmy te wykorzystują utlenione formy azotu jako alternatywne akceptory elektronów zamiast wolnego tlenu. Kiedy podczas redukcji dysymilacyjnej azotanów produkowany jest azot cząsteczkowy (N_2) lub (N_2O), proces ten nazywany jest denitryfikacją. Ponieważ jednak, redukcja azotanów, czasami prowadzi

do wytworzenia amoniaku lub azotanów(III), niektórzy autorzy używają bardziej ogólnej nazwy dla tego procesu to jest oddychania azotanowego. Kiedy głównym produktem redukcji azotanów jest amoniak proces ten nazywany jest fermentacyjną redukcją azotanów [23]. Proces redukcji dysymilacyjnej do NH_4^+ może zachodzić w takich samych warunkach jak denitryfikacja właściwa i wtedy stanowi konkurencję w wykorzystaniu NO_3^- [66].

Ogólnie można stwierdzić, że tempo denitryfikacji wzrasta po dodaniu azotanów [2,62,64].

2.2. Azot w środowisku naturalnym w stanie równowagi dynamicznej

Przez pojęcie równowagi dynamicznej należy rozumieć ciągłą wymianę azotu pomiędzy litosferą i atmosferą. Azot jako jeden z ich składników wywiera duży wpływ na procesy hydrobiologiczne wód powierzchniowych. Zachodzące w przyrodzie przemiany biochemiczne, niezakłócone przez techniczną działalność człowieka, prowadzą do ustalenia stanu dynamicznej równowagi pomiędzy azotem atmosferycznym z jednej strony i zawartymi w litosferze jego związkami z drugiej strony.

W środowisku niezakłóconym działalnością człowieka azot ulega naturalnemu obiegowi w przyrodzie bez wywoływania niepożądanych skutków ubocznych. W czasie owego naturalnego obiegu azotu pewna jego część odkłada się w postaci obumarłych organizmów, tworząc osady denne w zbiornikach wodnych, w których podstawowym składnikiem są związki węgla. Jednakże były to procesy bardzo powolne, niewywołujące zakłóceń w przyrodzie.

2.3. Azot w środowisku naturalnym w stanie zaburzonych procesów biochemicznych

Wszechstronna i intensywna w ostatnich dziesięcioleciach działalność człowieka spowodowała postępujące zanieczyszczenie środowiska naturalnego. Ścieki, odpady organiczne i nieorganiczne dostające się do wód powierzchniowych, gruntowych oraz gleby, a także pyły i dymy emitowane do atmosfery, stanowią potencjalne zagrożenie nie tylko dla funkcjonowania ekosystemów, lecz także dla zdrowia człowieka [75].

Działalność technologiczna człowieka jest przyczyną postępującej degradacji praktycznie wszystkich elementów środowiska naturalnego, w tym również wód możliwych do wykorzystania do celów pitnych i gospodarczych. Wzrost intensywnej działalności człowieka prowadzi często do poważnego zaburzenia naturalnych procesów biochemicznych, wywołując szereg niepożądanych zmian.

W generowaniu zaburzeń w procesach biochemicznych zachodzących w naturalnym środowisku wodnym, poważną rolę odgrywają nadmierne zrzuty składników nawozowych, do których głównie należy azot. Azot wraz z innymi składnikami pokarmowymi, chociaż niezbędny dla prawidłowego przebiegu procesów hydrobiologicznych, to jednak w nadmiernych ilościach prowadzi do zwyrodnienia naturalnych procesów biochemicznych i w konsekwencji może zniszczyć całokształt systemów hydrobiologicznych w zbiornikach wodnych.

Nadmierna zawartość substancji pokarmowych w wodzie prowadzi w początkowym stadium do gwałtownego przyrostu ilości organizmów, w szczególności różnego rodzaju glonów. Woda zatraca wtedy swoje walory rekreacyjne. Naturalną koleją losu jest obumieranie owych organizmów i następnie ich gnicie. Na tym etapie następuje gwałtowne wyczerpanie tlenu, co prowadzi w konsekwencji do „duszenia się" środowiska hydrobiologicznego. W tych warunkach generowane są beztlenowe procesy gnilne. Konsekwencją takiego stanu jest zanik lub też poważne zaburzenie życia biologicznego, obniżenie wartości użytkowych wody oraz dewastacja otoczenia, objawiająca się między innymi poprzez pojawienie się nieprzyjemnego zapachu. Równolegle z tymi zjawiskami obserwuje się szybkie narastanie osadów dennych w zbiornikach wodnych, co z kolei ogranicza poważnie ich funkcje hydrobotaniczne.

Dzisiaj ogromnego znaczenia nabiera zagadnienie eliminacji lub przynajmniej spowolnienia zjawisk eutrofizacji w zbiornikach wodnych.

2.4. Ochrona wód przed nadmiarem azotu

Istnieje potrzeba zarówno z ekologicznego jak i sanitarnego punktu widzenia ograniczenia zawartości związków azotowych w wodach. Źródła, z których związki azotowe przedostają się do wód, można podzielić na niepunktowe i punktowe.

Do źródeł niepunktowych zaliczają się wody infiltracyjne zmywające związki azotu z pól nawożonych nawozami mineralnymi. Wraz ze wzrostem chemizacji rolnictwa wzrasta ogólny udział związków azotowych przedostających się w ten sposób do wód powierzchniowych, a częściowo również do wód głębinowych na tyle szybko, że już obecnie to źródło uważa się za największe i jednocześnie najtrudniejsze do opanowania. Można uporać się z tym problemem przez podnoszenie kultury rolnej oraz przez wprowadzenie nowych, wolniej rozpuszczających się nawozów sztucznych.

Do punktowych źródeł zanieczyszczenia wód powierzchniowych zaliczyć należy ścieki miejskie i przemysłowe. Z przemysłowych źródeł najbardziej uciążliwy jest przemysł azotowy.

W aspekcie powyższych stwierdzeń, nadrzędnego znaczenia nabiera opanowanie technologicznych i technicznych zagadnień związanych z regulacją zawartości azotu amonowego i azotanowego w wodach powierzchniowych. Związki te nie tylko wpływają na zakłócenia w hydrobiologii zbiorników, ale także mają negatywny wpływ na użytkowe walory wody.

W obliczu niedoborów wody konieczne są działania mające na celu ochronę zasobów powierzchniowych i podziemnych przed ich zanieczyszczeniem niedostatecznie oczyszczonymi ściekami.

Od dziesięcioleci prowadzone są badania nad usuwaniem związków biogennych, do których należy azot. Jednym z ważnych kierunków badań są oczyszczalnie hydrobotaniczne wykorzystujące glebę i rośliny oraz aktywność specyficznej mikroflory zasiedlającej glebę i korzenie roślin [8,9,33,34,37,38,48,55,56,67,71,74].

2.4.1. Oczyszczanie ścieków przez glebę

Gleba jest podstawowym odbiornikiem odpadów powstających w przyrodzie. Oczyszczanie ścieków z wykorzystaniem gleby i rośliny to efekt złożonych procesów chemicznych, fizycznych, fizykochemicznych, biochemicznych, które zachodzą w strefie aeracji i saturacji.

Piaski słabo gliniaste należą do najodpowiedniejszych gleb do oczyszczania ścieków. Koszty inwestycyjne takich pól są niewielkie, ponieważ gleby takie nie wymagają drenowania. Pola nawadniane ściekami na tych glebach osiągają pełną sprawność już w pierwszych latach po uruchomieniu nawodnień.

Piaski gliniaste lekkie mają stosunkowo dużą przepuszczalność i odznaczają się zdolnościami sorpcyjnymi. Nie wymagają drenowania, znoszą duże dawki ścieków, nadają się do całorocznego nawadniania, z wykorzystaniem upraw wielu roślin.

Piaski gliniaste mocne przy wysokim obciążeniu ściekami muszą być drenowane. Ogólnie można stwierdzić, że koszty oczyszczania ścieków na glebach gliniastych są dużo większe niż na glebach piaszczystych, gdzie trudniej jest przeprowadzić optymalne nawadnianie [6].

Gleby organogeniczne, których nie można odwodnić nie nadają się do nawodnień ściekami, jednak przy odpowiednim obniżeniu lustra wody gruntowej i zastosowaniu właściwej techniki nawadniania, niektóre gleby mogą być wykorzystane. Godne polecenia jest nawadnianie ściekami gleb murszowych i torfów przesuszonych. Doświadczenia wykonane na glebach torfowych wykazały bardzo dobre efekty oczyszczania ścieków i dobre wyniki produkcji łąkowej [14].

Warunki hydrologiczne rolniczego wykorzystania ścieków wynikają z potrzeby należytego oczyszczania wód ściekowych. Poziom wód gruntowych powinien być ustabilizowany na głębokości 1,5 m, wyjątkowo na łąkach 1 m.

Warunki klimatyczne Polski sprzyjają wykorzystaniu ścieków w rolnictwie jako jednej z możliwości oczyszczania. Pamiętać należy, aby przy opracowaniu projektu zwrócić uwagę na czynniki meteorologiczne: temperaturę powietrza, opady atmosferyczne, kierunek i prędkość wiatrów.

2.4.2. Zastosowanie roślin do oczyszczania ścieków

Dotychczas stosowane metody oczyszczania środowiska są bardzo kosztowne. Wymagają wyszukanego sprzętu i często są trudne w realizacji, zwłaszcza gdy chodzi o niewielkie zanieczyszczenia na dużych obszarach, a poza tym ich wprowadzanie niszczy całą aktywność życiową oczyszczanych środowisk [5,12,17,21,63]. Dlatego poszukuje się nowych, skutecznych i bardziej ekonomicznych rozwiązań. Jednym z nich, budzącym coraz większe zainteresowanie i nadzieje, może być wykorzystanie roślin do oczyszczania środowiska w procesie zwanym fitoremediacją. Najogólniej, terminem tym określa się zabiegi polegające na użyciu roślin do degradowania, ekstrakcji lub stabilizacji zanieczyszczeń [18].

Rośliny mogą usuwać z gleb, wód i atmosfery m.in.: zanieczyszczenia organiczne, metale ciężkie, substancje radioaktywne oraz nadmiar soli. W zależności od rodzaju zanieczyszczenia i sposobu jego detoksykacji, wyróżnia się kilka metod fitoremediacji: fitodegradację, wolatilizację, fitostabilizację, rizofiltrację i fitoekstrakcję. Rizofiltracja może być stosowana do oczyszczania wód powierzchniowych, gruntowych, ścieków przemysłowych, komunalnych i rolniczych.

Do utylizacji ścieków komunalnych produkowanych przez gospodarstwa wiejskie, coraz częściej zakładane są niewielkie oczyszczalnie przydomowe oparte na kulturach wybranych gatunków wierzb [50,52], topól [19], trzcin, pałek, sitów oraz innych roślin terenów podmokłych i wodnych roślin zakorzenionych [20,36]. Atrakcyjność zastosowania wierzb i topól (oba gatunki należą do rodziny *Salicaceae*) jako biologicznych filtrów wynika między innymi z szybkiego tempa ich wzrostu, wysokiego współczynnika transpiracji, zdolności pobierania i biodegradacji nie tylko zanieczyszczeń organicznych, ale także akumulacji metali ciężkich obecnych w ściekach. Ponadto rośliny te nie stanowią pokarmu dla ludzi i zwierząt, a ich drewno, wykorzystane jako opał, może być tanim źródłem energii [19,50].

Bioremediację ścieków praktykuje się z powodzeniem w niektórych lasach bez istotnego ujemnego wpływu na jakość wody w przyległych systemach wodnych. Jednak, długoterminowy sukces stosowania nawodnień ściekami zależy od pozytywnej reakcji całego ekosystemu leśnego na dodatek wody i składników odżywczych [35,51].

2.4.3. Oczyszczalnie korzeniowe

W Polsce oczyszczalnie korzeniowe zaczęły się rozwijać pod koniec lat siedemdziesiątych na wybrzeżu w okolicach Gdańska. W latach 1991-1993 powstawały następne obiekty m in. w Wawrowie, Brzezinach, Golczewie, Rokitnie, Małyszynie oraz Gralewie [9,34,48,74]. Gruntowo-roślinne oczyszczanie ścieków mogłoby mieć duże znaczenie w higienizacji terenów wiejskich i rekreacyjnych. W Polsce działa około 40 tego typu oczyszczalni, podczas gdy w Stanach Zjednoczonych samych oczyszczalni korzeniowo-trzcinowych działa około 150 [38,55].

W tego typu oczyszczalniach oczyszczanie ścieków jest wynikiem procesów fizyczno-mechanicznych zachodzących w podłożu, działalności roślin oraz aktywności specyficznej mikroflory zasiedlającej glebę i korzenie roślin [33]. Skuteczność oczyszczania ścieków w oczyszczalniach korzeniowych zależy między innymi od rodzaju roślinności, zastosowanych rozwiązań konstrukcyjnych oraz warunków klimatycznych [9,34].

Podstawowymi czynnikami wpływającymi na efektywność procesu usuwania biogenów ze ścieków w oczyszczalniach korzeniowych są: obciążenia hydrauliczne, głębokość strefy przepływu, czas zatrzymania, obciążenie ładunkami związków biogennych, rodzaj gleby, rodzaj roślinności, metody eksploatacji. W czasie prowadzenia badań na oczyszczalniach naturalnych parametrem najczęściej oznaczanym jest efektywność usuwania składników z oczyszczonych ścieków [55,56,67,71].

Postępująca degradacja biologiczna naturalnych zbiorników wodnych wymusza wprowadzenie metod bardziej skutecznie redukujących nadmiar pierwiastków biogennych w ściekach kierowanych do rzek i zbiorników wodnych. Jedną z takich metod może być wykorzystanie zjawiska absorpcji ich nadmiaru przez glebę i system korzeniowy roślin. Naturalnym staje się konieczność stosowania trzeciego stopnia oczyszczania ścieków, polegającego na pobraniu i wykorzystaniu tych pierwiastków jako składników nawozowych przez uprawiane rośliny i wbudowanie ich w produkowaną biomasę.

W latach 1997-1999 w Lublinie przeprowadzono badania procesów zachodzących w warunkach intensywnego nawadniania gleby i roślin oczyszczonymi ściekami miejskimi z oczyszczalni ścieków Hajdów.

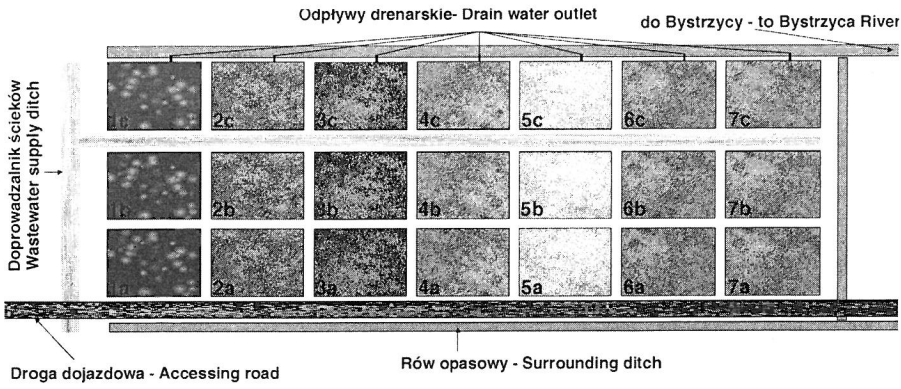
W dostępnej literaturze, dotyczącej wykorzystania gleby i rośliny w procesie usuwania biogenów ze ścieków, brakuje danych omawiających procesy zachodzące w roztworach glebowych na różnych głębokościach gleby.

Celem pracy było zbadanie przemian związków azotowych w glebach nawadnianych ściekami miejskimi oraz sprawdzenie możliwości wykorzystania gleby organicznej i roślin jako metody oczyszczania ścieków w warunkach obiektu doświadczalnego „Hajdów".

3. OBIEKT BADAŃ

Badania prowadzone były w obiekcie doświadczalnym, który położony jest w dolinie rzeki Bystrzycy na glebach torfowo-murszowych i mineralno-murszowych. Nawadniany był oczyszczonymi ściekami miasta Lublina z oczyszczalni w Hajdowie. Z poszczególnych kwater ścieki odprowadzane były przez system drenów do rowu odpływowego. Eksperyment prowadzony był z kilkoma gatunkami roślin.

Obiekt doświadczalny Hajdów zlokalizowany jest na gruntach wsi Jakubowice Murowane w gminie Wólka Lubelska po lewej stronie rzeki Bystrzycy. Obejmuje obszar około 8 hektarów. Cały obszar podzielono na siedem pól, a każde pole na trzy kwatery A, B i C. Nawodnieniom poddawane były kwatery B (pojedyncza dawka ścieków optymalna dla danej rośliny) oraz C (podwójna dawka optymalna), kwatery A niezalewane ściekami pełniły funkcję kontrolną. Wszystkie kwatery oddzielone były grobelkami. W celu uniemożliwienia infiltracji wody z lagun osadowych oczyszczalni ścieków „Hajdów" oraz wody rzeki Bystrzycy, obiekt otoczony był rowem opaskowym z dwu stron od strony południowo-zachodniej i południowo-wschodniej. Od strony północno-wschodniej rolę rowu opaskowego pełnił rów odpływowy zbierający wodę drenażową z poszczególnych pól. Drenażem objęta była cała powierzchnia obiektu pełniąca rolę odwadniającą. Odpływy z rowu, pochodzące z drenowania kierowane były dalej do rzeki Bystrzycy. Od strony północno zachodniej znajdował się rów doprowadzający ścieki, dlatego też pole 1 narażone było na infiltrację wody z doprowadzalnika oraz dopływ naporowych wód gruntowych z pobliskich wzniesień. Ścieki stosowane do nawadniania kierowane były rurociągiem do doprowadzalnika ścieków, stąd wlotem do bruzdy nawadniającej, która przebiegała w ogroblowaniu, następnie przez wpusty kierowane były na kwatery B i C.



Rys. 1. Schemat obiektu
Fig. 1. Scheme of the experimental site

3.1. Warunki glebowe

W 1995 roku na terenie obiektu Hajdów wykonano na każdej z trzech kwater pola doświadczalnego podstawową odkrywkę glebową do głębokości 1,5 m. Każdy profil glebowy znajdował się w centrum kwater. Próbki do szczegółowych analiz pobierano z warstw 0-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm i 60-80 cm.

Gleby badanego obszaru reprezentują dział: gleb hydrogenicznych, typ: murszowych i murszowatych, podtyp: torfowo-murszowych i mineralno-murszowych. W zachodniej części pola doświadczalnego występują gleby należące do typu: gleby murszowe, podtypu: gleby torfowo-murszowe o zawartości substancji organicznej 32-36%. W części wschodniej, bliżej koryta Bystrzycy, występują gleby należące do typu: gleby murszowate, podtyp: mineralno-murszowe o zawartości substancji organicznej 13,3-17,2%. Pod warstwą torfu występuje podłoże mineralne-piasek. Obydwa podtypy gleb zostały wytworzone z torfu niskiego turzycowiskowego [53].

Gęstość badanej gleby była niska i charakterystyczna dla gleb murszowych i torfowych o małym udziale składników mineralnych. Zróżnicowanie tej cechy w obrębie pola doświadczalnego było duże. Wartość gęstości wahała się w zakresie od 0,19 do 0,94 $Mg \cdot m^{-3}$.

Porowatość ogólna gleby, jako cecha ściśle związana z gęstością, w zdecydowanej większości badanych profili glebowych kształtowała się na wysokim poziomie, osiągając w skrajnych przypadkach wartość przekraczającą 90 $cm^3 \cdot 100\ cm^{-3}$ [53].

Uzyskane wartości wilgotności aktualnej gleby w momencie pobierania próbek można interpretować jako stan zbliżony do polowej pojemności wodnej, poziom wody gruntowej wahał się od 45-70 cm. W glebie istniały zatem warunki do podsiąku kapilarnego i uzupełnienia niedoborów wody z lustra wody gruntowej. W tej sytuacji wilgotność aktualna gleby uzależniona była od zalegania lustra wody gruntowej [53].

3.2. Roślinność

Na zdrenowanych kwaterach obiektu założono uprawę następujących gatunków roślin:

Pole 1 – Topola (*Popolus nigra i Populus alba*)
Pole 2 – Wierzba wiciowa (*Salix americana*)
Pole 3 – Kukurydza (*Zea mays*)
Pole 4 – Konopie (*Cannabis sativa*)
Pole 5 – Rzepak jary (*Brassica napus ssp. oleifera*)
Pole 6 – Mieszanka traw I
Pole 7 – Mieszanka traw II

Skład I mieszanki traw: Wyczyniec łąkowy, Mozga trzcinowata, Kostrzewa trzcinowa, Kostrzewa łąkowa, Wiechlina łąkowa, Mietlica biaława, Wiechlina błotna.

Skład II mieszanki traw: Wyczyniec łąkowy, Kostrzewa łąkowa, Kupkówka pospolita, Tymotka łąkowa, Wiechlina łąkowa, Wiechlina błotna, Życica trwała.

Wierzbę wiciową wysadzano w rozstawie 45×20 na powierzchni 0,28 ha.

W niniejszej pracy omówione zostały wyniki z pól: 2 – wierzba wiciowa, 6 – mieszanka traw I zebrane w latach 1997-99 oraz dodatkowo z pola pod uprawą rzepaku w 1997 r.

3.3. Charakterystyka oczyszczalni ścieków „Hajdów"

Odbiornikiem ścieków oczyszczonych z oczyszczalni „Hajdów" jest rzeka Bystrzyca, drugi co do wielkości dopływ Wieprza. Klasa czystości od źródeł do wylotu ścieków oczyszczonych ustalono na II, zaś powyżej wylotu ścieków z oczyszczalni na III. Oczyszczalnia ścieków „Hajdów" położona jest we wschodniej części Lublina i służy do oczyszczania wszystkich ścieków bytowych i przemysłowych z miast: Lublin i Świdnik (bez WSK Świdnik). Obydwa miasta posiadają kanalizację rozdzielczą. Ścieki deszczowe odprowadzane są kanalizacją deszczową bezpośrednio do odbiorników. Oczyszczalnia ścieków „Hajdów" jest oczyszczalnią mechaniczno-biologiczną. Ścieki poddawane są oczyszczaniu na kolejnych obiektach cyklu technologicznego, następnie oczyszczone odprowadzone są bezpośrednio do rzeki Bystrzycy.

3.3.1. Charakterystyka chemiczna ścieków

Podczas badań prowadzono kontrolę jakości oczyszczonych ścieków komunalnych wykorzystywanych do doświadczeń terenowych. Ścieki z oczyszczalni „Hajdów" stosowane do nawodnień charakteryzują się małą zmiennością parametrów fizykochemicznych (tab. 1).

Ważne dla procesu nawadniania parametry stężenia azotu i fosforu występują w stężeniach dopuszczalnych przez pozwolenie wodno-prawne, jakie posiada oczyszczalnia „Hajdów" na zrzut ścieków do Bystrzycy.

Oczyszczone ścieki wykazują okresowo niewielkie przekroczenia substancji eutroficznych szczególnie azotu ogólnego, jednak w pełni nadają się do nawadniania gleby w ramach eksperymentu.

Ścieki do nawodnień poszczególnych roślin stosowano w odpowiednich dawkach:

Pole 2 – wierzba – dawka całkowita pojedyncza 900 mm, dawka podwójna 1800 mm, ilość dawek – 12,

Pole 5 – rzepak – dawka całkowita pojedyncza 400 mm, dawka podwójna 800 mm, ilość dawek –10,

Pole 6 – mieszanka traw – dawka całkowita pojedyncza 600 mm, dawka podwójna 1200 mm, ilość dawek –10.

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne ścieków oczyszczonych [53]
Table 1. Physicochemical parameters of the treated wastewaters

Parametr Parameter	Jednostka Unit	Zakres wartości Range of value
pH	–	6,47-8,41
ChZT	g $O_2 \cdot m^{-3}$	30,1-56,3
BZT_5	g $O_2 \cdot m^{-3}$	8,3-22,6
$N\text{-}NH_4^+$	g $N \cdot m^{-3}$	1,1-7,1
$N\text{-}NO_3^-$	g $N \cdot m^{-3}$	20,2-38,4
N-tot	g $N \cdot m^{-3}$	22,3-43,6
$P\text{-}PO_4$	g $P \cdot m^{-3}$	3,1-6,8
P-tot	g $P \cdot m^{-3}$	3,7-7,0
Na^+	g $Na \cdot m^{-3}$	24,3-69,4
K^+	g $K \cdot m^{-3}$	11,8-27,7
Ca^{2+}	g $Ca \cdot m^{-3}$	59,7-95,2
Mg^{2+}	g $Mg \cdot m^{-3}$	12,6-19,7
SO_4^{2-}	g $SO_4 \cdot m^{-3}$	43,6-116,3
Cl^-	g $Cl \cdot m^{-3}$	67,8-121,6
Zn	mg $Zn \cdot m^{-3}$	18-800
Cu	mg $Cu \cdot m^{-3}$	6-198
Pb	mg $Pb \cdot m^{-3}$	7-96

4. METODY BADAŃ

Analizy chemiczne $N\text{-}NO_3^-$, $N\text{-}NO_2^-$, $N\text{-}NH_4^+$ wykonywane były w następującym materiale badawczym: ścieki zalewowe, roztwory glebowe, wody drenarskie.

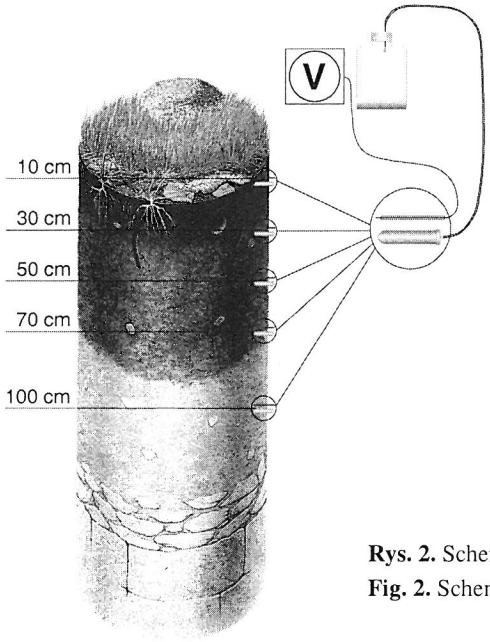
4.1. Pobór prób

Roztwory glebowe na poszczególnych głębokościach (10, 30, 50, 70, 100 cm) zbierano za pomocą ceramicznych sączków zamontowanych w profilu glebowym każdej kwatery.

W celu ustalenia stanu początkowego analizy stężeń mineralnych form azotu wykonane były w okresie poprzedzającym nawodnienia, a po dokonaniu nasadzeń zgodnie z rytmem nawodnień. Pobrane próbki przewieziono do laboratorium i przechowywano zgodnie z Polskimi Normami.

Odcieki wód drenarskich pobierano z poszczególnych wylotów. Drenowaniem objęta była cała powierzchnia kwater od 1 do 7. Wykonano dwa rodzaje wylotów drenarskich dla zbieraczy ze stopniami zejściowymi na skarpie i drugi typ wylotu dla

sączków z bezpośrednim odprowadzaniem do rowu. Na kwaterze B umieszczono studnie drenarskie zbierające wodę z kwater A i B. Są to studnie jednego typu dla całego obiektu, przyjęto typ S-1 o średnicy 100 cm i wysokości 200 cm.



Rys. 2. Schemat stanowiska badawczego
Fig. 2. Schematic design of the experiment

4.2. Oznaczanie form azotu mineralnego

Oznaczanie poszczególnych form azotu w materiale badanym przeprowadzono przy użyciu przepływowego analizatora spektrofotometrycznego FIA- Star 5010 firmy Foss Tecator.

Oznaczanie N-NO_3^- przeprowadzono przepuszczając badaną próbkę przez kolumnę wypełnioną miedziowanym kadmem w celu redukcji azotanów(V) do azotanów(III). Następnie dodano sulfanilamid dla utworzenia połączenia dwuazowego. Związki dwuazowe reagując z chlorowodorkiem N-(1-naftyl)-etylenodwuaminy dają czerwień dwuazową, której absorbancję mierzono przy długości fali 540 nm.

Oznaczanie N-NO_2^- przeprowadzono wyłączając kolumnę kadmową w celu oznaczenia azotanów(III).

Oznaczanie N-NH_4^+ polega na przeprowadzeniu jonów amonowych w gazowy amoniak. Dokonuje się tego wprowadzając próbkę w strumień roztworu 0,5 molowego NaOH. Wydzielający się gazowy amoniak dyfunduje przez membra-

nę do strumienia wskaźnika, którym jest słaby kwas organiczny. Tworzy się dobrze zdysocjowana sól, której stężenie jest proporcjonalne do stężenia jonów amonowych w badanej próbce. Zmianę barwy mierzono przy długości fali 590 nm.

5. WYNIKI I DYSKUSJA

5.1. Ścieki z oczyszczalni „Hajdów"

Ścieki z oczyszczalni „Hajdów" stosowane do nawodnień między innymi wierzby, rzepaku i mieszanki traw charakteryzują się małą zmiennością podstawowych parametrów fizykochemicznych.

Stężenia form azotu, w szczególności azotu amonowego i azotanowego(V) wykazują duże zróżnicowanie. Stężenie $N\text{-}NH_4^+$ zmienia się w granicach 1,1-7,1 $g \cdot m^{-3}$, a stężenie $N\text{-}NO_3^-$ waha się od 20,2 do 38,4 $g \cdot m^{-3}$ (tab. 1).

Oczyszczone ścieki mogą dostarczyć substancji biogennych w ilościach odpowiadających intensywnemu nawożeniu gleby. Stosując optymalną dawkę zalewową 600 mm do gleby zostało dostarczone co najmniej 180 kg $N \cdot ha^{-1}$. Na kwaterach nawadnianych podwójną dawką optymalną dostępne ilości substancji nawozowych były dwukrotnie wyższe [53].

5.2. Charakterystyka obiektu badawczego przed założeniem doświadczenia

W celu scharakteryzowania stanu wyjściowego obiektu badawczego pod kątem analizowanych parametrów, będących przedmiotem badań w warunkach zalania. Przeprowadzono analizę stężenia formy amonowej, azotanów(V) oraz azotanów(III) w roztworach glebowych pobranych z głębokości 10, 30, 50, 70 i 100 cm.

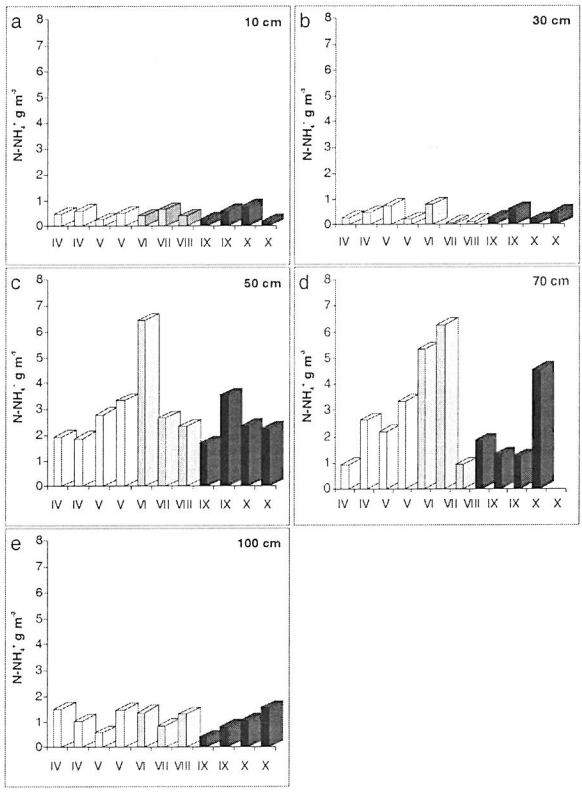
5.2.1. Przemiany formy amonowej

Na rysunku 3 przedstawiono stężenia $N\text{-}NH_4^+$ wyrażone w $g \cdot m^{-3}$ w okresie od kwietnia do października w całym analizowanym profilu glebowym.

Stężenie jonu amonowego podlegało znacznym wahaniom w okresie od wiosny do jesieni. Jednak najwyższe stężenia N-NH4+ obserwowano w okresie letnim, szczególnie w głębszych warstwach profilu glebowego na poziomie 50 i 70 cm (rys. 3 c i d).

Najwyższe stężenie jonu amonowego w całym analizowanym okresie nie przekraczało: 0,78; 0,8; 6,44; 6,28; 1,56 $g \cdot m^{-3}$ odpowiednio dla 10, 30, 50, 70 i 100 cm. Biorąc za podstawę analizę stężenia jonu amonowego w kwietniu i październiku we wszystkich analizowanych przypadkach (za wyjątkiem głębokości 10 cm) nieznacznie wzrastało jego stężenie w okresie jesiennym, zapewne na skutek spadku aktywności drobnoustrojów spowodowane obniżeniem temperatury.

Analiza średniego stężenia N-NH_4^+ z całego okresu analitycznego (od kwietnia do października) wykazała istotne różnice pomiędzy górnymi poziomami profilu glebowego (10, 30 cm) a niżej położonymi czyli od 50-100 cm (rys. 4). Wyraźnie niższe średnie stężenia jonu amonowego stwierdzono na głębokościach 10 i 30 cm (0,48 i 0,40 g·m^{-3}) co mogło być związane z reakcją utleniania NH_4^+ do jonu azotanowego(V) w procesie nitryfikacji. Wyższe stężenia N-NO_3^- na głębokości 10 i 30 cm wydaje się potwierdzać tę sugestię (Rozdz. 5.2.2).

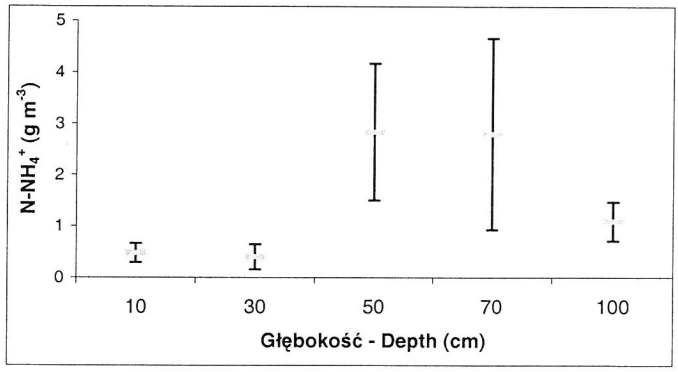


Rys. 3. Wyjściowe stężenia N-NH_4^+ (g·m^{-3}) w roztworze glebowym profilu glebowego na głębokościach: 10 cm (a), 30 cm (b), 50 cm (c), 70 cm (d) i 100 cm (e) w okresie od wiosny do jesieni 1996
Fig. 3. Initial N-NH_4^+ (g m^{-3}) concentrations in soil solution at various profile depths (10, 30, 50, 70 and 100 cm) from spring to autumn 1996 period

Wzrost stężenia N-NH_4^+ na głębokości 50 i 70 cm, gdzie średnia wartość wynosiła odpowiednio 2,83 i 2,79 g·m^{-3}, mógł być spowodowany beztlenową redukcją dysymilacyjną NO_3^-, gdzie produktem końcowym jest N-NH_4^+, zahamowaniem

procesu nitryfikacji oraz przewagą procesów mineralizacji materii organicznej nad procesami immobilizacji NH_4^+ przez drobnoustroje, których liczebność z zasady spada wraz z głębokością w profilu glebowym.

Kiedy głównym produktem redukcji azotanów jest amoniak proces ten nazywany jest fermentacją redukcyjną azotanów [23]. Proces redukcji dysymilacyjnej NH_4^+ może zachodzić w takich samych warunkach jak denitryfikacja właściwa i wtedy stanowi konkurencję w wykorzystaniu NO_3^- [66]. Ogólnie można stwierdzić, że tempo denitryfikacji wzrasta po dodaniu azotanów [2,16,57,62,64,68]. Niższe stężenie jonu amonowego na głębokości 100 cm, może być podobnie jak w przypadku poziomów 50 i 70 cm, związane z niewielką aktywnością biologiczną tego obszaru gleby, jak również z efektem rozcieńczenia w wodzie gruntowej.

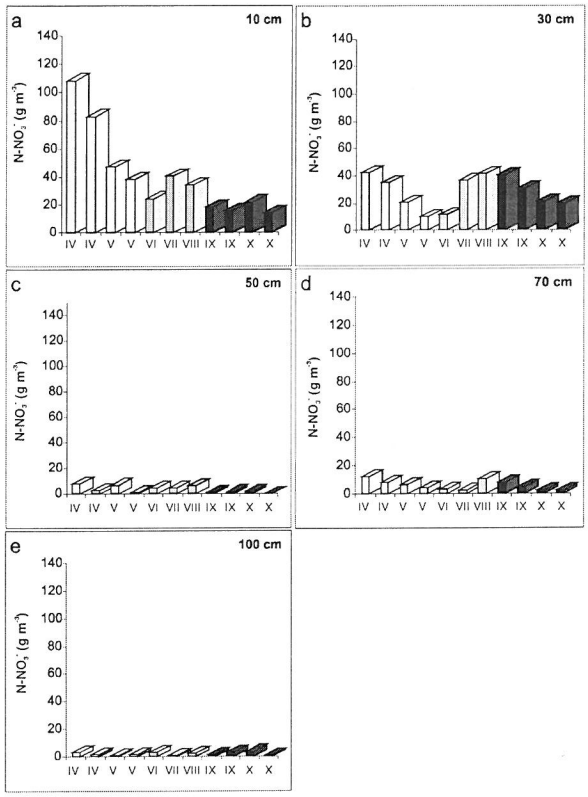


Rys. 4. Średnie stężenia $N\text{-}NH_4^+$ ($g \cdot m^{-3}$) w roztworze glebowym w okresie od wiosny do jesieni 1996 w funkcji głębokości. Wartości średnie wraz z przedziałami ufności, 95% LSD
Fig. 4. Average $N\text{-}NH_4^+$ ($g\ m^{-3}$) concentrations in soil solution from spring to autumn 1996 period as a function of soil depth. Bars indicate 95% coincidence intervals

5.2.2. Przemiany azotanów(V)

Na rysunku 5 przedstawiono stężenia $N\text{-}NO_3^-$ wyrażone w $g \cdot m^{-3}$ w okresie od kwietnia do października 1996 na wszystkich analizowanych głębokościach profilu glebowego.

Stężenie azotanów(V) podlegało znacznym wahaniom w analizowanym okresie niezależnie od głębokości profilu glebowego. Stwierdzono znacznie wyższe stężenia $N\text{-}NO_3^-$ w okresie wiosennym w porównaniu do jesieni, co mogło być spowodowane wzmożoną aktywnością drobnoustrojów po okresie spoczynku zimowego w procesie mineralizacji substancji organicznej. Stężenie azotanów(V) było wyższe w pierwszym poborze kwietniowym w porównaniu do ostatniego poboru październikowego o 7,5; 2,2; 15,6; 3,4 i 7,3 razy odpowiednio dla głębokości 10, 30, 50, 70 i 100 cm.



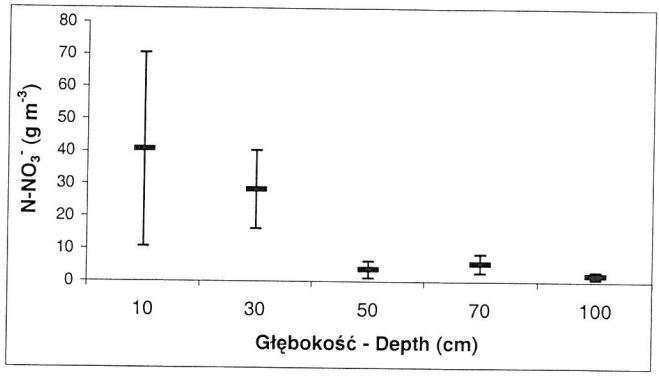
Rys. 5. Wyjściowe stężenia $N\text{-}NO_3^-$ ($g \cdot m^{-3}$) w roztworze glebowym profilu glebowego na głębokościach: 10 cm (a), 30 cm (b), 50 cm (c), 70 cm (d), 100 cm (e) w okresie od wiosny do jesieni 1996
Fig. 5. Initial $N\text{-}NO_3^-$ ($g\ m^{-3}$) concentrations in soil solution of profile at various depths (10, 30, 50, 70 and 100 cm) from spring to autumn 1996 period

Najwyższy względny spadek stężenia azotanów(V) zaobserwowano na głębokości 50 cm, najniższy zaś na głębokości 30 cm. Biorąc jednak pod uwagę spadek stężenia $N\text{-}NO_3^-$ od wiosny do jesieni w wartościach bezwzględnych, układał się on w szereg malejący wraz z głębokością do 100 cm (z wyjątkiem 70 cm) i wynosił 94,1; 22,9; 7,6; 10,0; 2,92 g N cm^{-3} odpowiednio dla 10, 30, 50, 70 i 100 cm, co w dużej mierze mogło być związane z aktywnością drobnoustrojów zasiedlających wyższe poziomy profilu glebowego. Wysoki spadek stężenia $N\text{-}NO_3^-$ na głębokości 10 i 30 cm spowodowany był zapewne wykorzystaniem azotanów(V) przez mikroorganizmy jako źródła azotu, kiedy niedostateczna zawartość zredukowanych form azotu ($N\text{-}NH_4^+$) powoduje uaktywnienie szlaku redukcji asymilacyjnej azotanów w warunkach dobrego

natlenienia gleby. Zaobserwowano też wzrost stężenia $N\text{-}NO_3^-$ przypadający na okres letni, szczególnie na poziomie 10 i 30 cm, czyli w okresie aktywnej działalności drobnoustrojów i w strefie najlepszego natlenienia gleby.

Najwyższe stężenia azotanów(V) stwierdzono na głębokości 10 cm (średnia wartość 40,68 $g \cdot cm^{-3}$), nieco niższe na głębokości 30 cm (średnia wartość 28,3 $g \cdot cm^{-3}$). Gleba na głębokościach 50, 70 i 100 cm charakteryzowała się istotnie niższymi stężeniami $N\text{-}NO_3^-$, wynoszącymi odpowiednio 3,7; 5,5; 1,9 $g \cdot cm^{-3}$ (rys. 6).

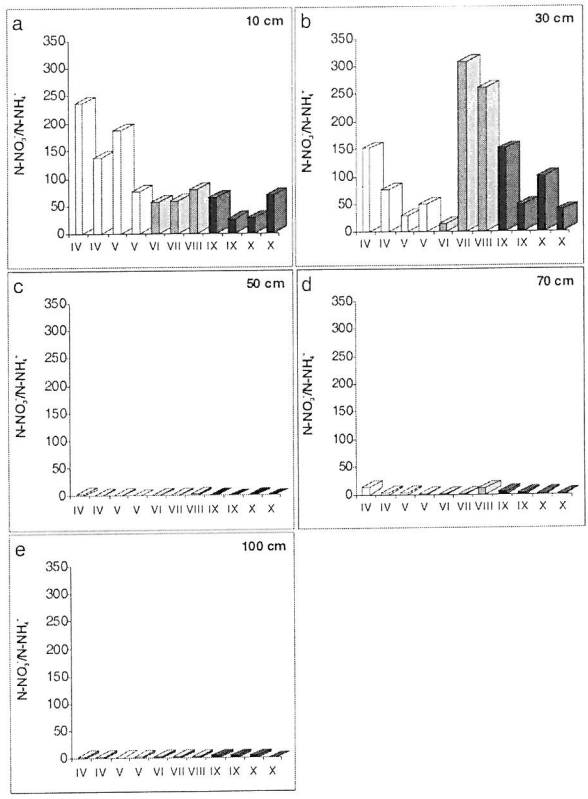
Analiza wariancji stężenia azotanów(V) w profilu glebowym wykazała istotne różnice pomiędzy górnymi poziomami profilu glebowego (10 i 30 cm) a glebą położoną na głębokości od 50-100 cm (rys. 6).



Rys. 6. Średnie stężenia $N\text{-}NO_3^-$ ($g \cdot m^{-3}$) w roztworze glebowym w okresie od wiosny do jesieni 1996 w funkcji głębokości Wartości średnie wraz z przedziałami ufności, 95% LSD
Fig. 6. Average $N\text{-}NO_3^-$ ($g\ m^{-3}$) concentrations in soil solution from spring to autumn 1996 period as a function of soil depth. Bars indicate 95% coincidence intervals

Znaczny spadek stężenia $N\text{-}NO_3^-$ na głębokościach 50-100 cm związany mógł być z redukcją dysymilacyjną azotanów(V) z wykorzystaniem enzymów szlaku denitryfikacyjnego, kiedy w warunkach niskiego stężenia tlenu uaktywniają się reduktazy szlaku dysymilacyjnego wykorzystujące NO_3^- jako alternatywne w stosunku do O_2 akceptory elektronów. Zdaniem wielu autorów drobnoustroje mogą używać NO_3^- jako zasadniczego akceptora elektronów dla uzyskania energii ze związków organicznych, kiedy niska zawartość O_2 ogranicza ich metabolizm, co więcej niektóre denitryfikatory mogą wykorzystać równocześnie tlen i azotany(V) lub azotany(III) jako akceptory elektronów (tlenowa denitryfikacja) [27,59,60,73,77].

5.2.3. Proces mineralizacji azotu



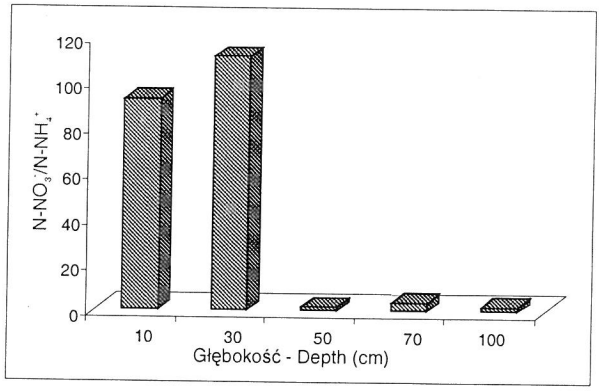
Rys. 7. Stosunek wyjściowego stężenia $N\text{-}NO_3^-/N\text{-}NH_4^+$ w roztworze glebowym profilu glebowego na głębokościach: 10 cm (a), 30 cm (b), 50 cm (c), 70 cm (d), 100 cm (e) w okresie od wiosny do jesieni 1996
Fig. 7. Ratio of initial $N\text{-}NO_3^-$ to $N\text{-}NH_4^+$ concentrations in soil solution of profile at various depths (10, 30, 50, 70 and 100 cm) from spring to autumn 1996 period

Rysunek 7 ilustruje mineralizację azotu wyrażoną jako tempo nitryfikacji (stosunek stężenia jonu azotanowego(V) do amonowego). Najintensywniej proces ten zachodzi w powierzchniowych częściach profilu glebowego do 30 cm, najlepiej natlenionych. Na głębokości 10 cm przemiany azotu najintensywniej przebiegały w okresie wiosennym z tendencją spadkową do końca okresu analitycznego. Interesującą dynamikę procesu mineralizacji N zaobserwowano na głębokości 30 cm, gdzie stosunek $N\text{-}NO_3^-/N\text{-}NH_4^+$ malał wraz z upływem czasu do okresu letniego. Towarzyszyło temu wzrastające stężenie $N\text{-}NH_4^+$ i spadek $N\text{-}NO_3^-$, co wyraźnie wskazuje na zahamowanie procesu nitryfikacji, przy nieprzerwanym procesie rozkładu substancji orga-

nicznej w procesie amonifikacji. Szybkie wyczerpywanie tlenu i niedostateczna jego dyfuzja do głębokości 30 cm wywołana np. wyższym uwilgotnieniem, mogły spowodować zahamowanie nitryfikacji, procesu wybitnie tlenowego.

Poprawa warunków aeracyjnych i wzrost temperatury w okresie letnim spowodowała wyraźne zintensyfikowanie procesu nitryfikacji, wyrażające się bardzo szerokim stosunkiem NO_3^-/NH_4^+ (rys. 7 a, b). Niższa aktywność biologiczna na 3 głębokościach od 50-100 cm i gorsze warunki aeracyjne na głębokości 70 i 100 cm znajdują swoje odzwierciedlenie w znacznie węższym stosunku NO_3^-/NH_4^+ w porównaniu do głębokości 10 i 30 cm.

Wynika on prawdopodobnie z wyraźnie ograniczonej nitryfikacji i zachodzącej nieprzerwanie amonifikacji (rys. 7 c, d, e).



Rys. 8. Wartości średnie stosunku $N\text{-}NO_3^-/N\text{-}NH_4^+$ w roztworze glebowym profilu glebowego w okresie od wiosny do jesieni 1996

Fig. 8. Average ratios of initial $N\text{-}NO_3^-$ to $N\text{-}NH_4^+$ concentrations in soil solution of profile at various depths (10, 30, 50, 70 and 100 cm) from spring to autumn 1996 period

Rysunek 8 pokazuje bardzo wysoką aktywność przemian azotu na głębokościach 10 i 30 cm. Nieco wyższa mineralizacja N zachodziła na głębokości 30 cm, co mogło być związane z nieco wyższą wilgotnością gleby w stosunku do wierzchniej części gleby niepokrytej roślinnością.

5.3. Przemiany azotu na polach irygowanych ściekami po II° oczyszczania

W 1996 roku, po przeprowadzeniu prac inżynierskich związanych z przygotowaniem obiektu do badań, nastąpiło zdecydowane zmniejszenie wartości współczynnika filtracji wodnej gleby. Pogorszenie własności filtracyjnych gleby objęło w praktyce cały obiekt doświadczalny, z wyjątkiem gleby w warstwie 20-40 cm w kwaterach 5B, 5C oraz 7A, gdzie odnotowano ich poprawę. Bardzo wyraźny spadek przepuszczalno-

ści wodnej i wysoka jej statystyczna zmienność uwarunkowane były prawdopodobnie zmianami struktury gleby oraz jej stanu fizycznego. Nastąpiło przemieszczenie i przemieszanie materiału glebowego, a także jego znaczne przesuszenie i natlenienie, zniszczeniu uległa naturalna struktura gleby, a układ kapilar glebowych został poprzecinany i uległ przesunięciu [53].

Analiza porównawcza stężenia formy amonowej w glebie przed założeniem doświadczenia i w pierwszym roku badań (tab. 2 i 3) wykazała przeszło dwukrotny jego spadek w 1997 roku, kiedy średnie stężenie $N\text{-}NH_4^+$ z całego profilu z trzech kwater kontrolnych wynosiło 0,65 g $N \cdot m^{-3}$, podczas gdy wyjściowe średnie stężenie analizowanego jonu w 1996 było równe 1,43 g $N \cdot m^{-3}$.

Tabela 2. Średnie stężenia form azotu w roztworach glebowych i wodach drenarskich kwater kontrolnych (A) dla poszczególnych roślin w pierwszym roku badań

Table 2. Average concentrations of mineral N species in soil solution and drain waters in control plots (A) for particular plants in the first year of the studies

	Głębokość - Depth (cm)	$N\text{-}NH_4$ (g m^{-3})	$N\text{-}NO_3$ (g m^{-3})	$N\text{-}NO_3/N\text{-}NH_4$
Wierzba Willow	10	1,89	4,56	2,41
	30	0,96	4,05	4,22
	50	1,34	6,69	4,99
	70	1,26	6,29	4,99
	100	0,31	3,15	10,16
	Średnie - Average	1,15	4,94	5,35
	Wody drenarskie – Drain water	0,58	2,51	4,33
Rzepak Rope	10	0,18	7,11	39,5
	30	0,22	4,04	18,36
	50	0,61	3,26	5,34
	70	0,31	3,15	10,16
	100	0,12	3,01	25,08
	Średnie – Average	0,28	4,11	19,68
	Wody drenarskie - Drain water	0,41	2,78	6,78
Mieszanka traw Grass mixture	10	0,24	4,9	20,41
	30	0,96	7,98	8,31
	50	0,88	3,46	3,93
	70	0,31	2,95	9,51
	100	0,16	2,49	15,56
	Średnie - Average	0,51	4,35	11,54
	Wody drenarskie - Drain water	0,41	2,33	5,68

W roku 1997 dał się zauważyć również wyraźny spadek stężenia natywnych azotanów(V) w porównaniu z rokiem 1996 (tab. 2 i 3), kiedy średnie ich stężenie w profilu przekraczało 16 g $N \cdot m^{-3}$, podczas gdy w pierwszym roku badawczym średnie stężenie $N\text{-}NO_3^-$ na kwaterach kontrolnych (A) z trzech analizowanych

roślin wynosiło około 4,5 g $N \cdot m^{-3}$. Prawdopodobnie zmiana własności filtracyjnych oraz jej stanu fizycznego miała wpływ na spadek stężenia formy azotanowej(V).

Tabela 3. Średnie stężenie form azotu w 1996 roku w profilu glebowym na poszczególnych głębokościach
Table 3. Initial average concentrations of mineral N species at various depths of soil profile (year 1996)

Głębokość - Depth (cm)	$N\text{-}NH_4$ ($g \cdot m^{-3}$)	$N\text{-}NO_3$ ($g \cdot m^{-3}$)	$N\text{-}NO_3/N\text{-}NH_4$
10	0,48	40,59	92,73
30	0,40	28,30	111,79
50	2,83	3,70	1,48
70	2,79	5,51	3,50
100	1,09	1,93	1,91
Średnie - Average	1,43	16,0	42,28

Szczegółową analizę przemian wszystkich form azotu przeprowadzono w oparciu o ich średnie stężenia z wszystkich zalewów przeprowadzonych w 1997 po upływie 3 godzin, 2 i 7 dób od momentu wprowadzenia ścieków na polach pod uprawą wierzby, rzepaku i mieszanki traw jako efekt ich oddziaływania na środowisko glebowe.

Równolegle z oznaczeniami stężenia różnych form azotu w roztworze glebowym na różnych głębokościach profilu glebowego, przeprowadzono analizę stężenia badanych jonów w wodach drenarskich. Badania te miały na celu określenie przydatności gleby i roślin jako dodatkowego filtru doczyszczającego ścieki, jak również monitorowanie stężenia związków N w czasie.

5.3.1. Analiza porównawcza przemian azotu w zależności od uprawianej rośliny

W różnych środowiskach przyswajalność azotu glebowego w postaci NH_4^+ lub NO_3^-różni się znacznie w zależności od warunków środowiskowych, które wpływają na przemianę NH_4^+ do NO_3^- w procesie mikrobiologicznym zwanym nitryfikacją. Na przykład na glebach podmokłych tundry prawie cały azot występuje w postaci NH_4^+ [7], podczas gdy na pustyniach i w lasach istotna jest forma NO_3^- [44,69].

Wiele gatunków wykazuje preferencje do NO_3^- chociaż gatunki występujące w miejscach gdzie nitryfikacja jest powolna lub wstrzymana często wykazują zwiększony wzrost przy dostępie do jonów NH_4^+ [1,22,29]. Można się zastanawiać dlaczego większość roślin nie wykazuje prostej preferencji jonów NH4+, które są asymilowane łatwiej. Dzieje się tak między innymi dlatego że:

- NH_4^+ sorbowany jest przez minerały glebowe, podczas gdy NO_3^- jest bardzo mobilny w większości gleb,
- szybkość przenoszenia NO_3^- do korzeni poprzez dyfuzję lub przepływ masy jest dużo większa niż jonów NH_4^+ w skądinąd równoważnych warunkach [54],

- rośliny, które zużywają NH_4^+ być może muszą wyrównywać różnice w stężeniu wkładając więcej energii we wzrost korzeni [10,25,46],
- pobór NO_3^- także eliminuje współzawodnictwo, które występuje w nośnikach enzymów korzeniowych między NH_4^+ i innymi jonami dodatnimi substancji pokarmowych, np. obecność dużej ilości potasu [29],
- w końcu stosunkowo niskie stężenie NH_4^+ jest potencjalnie toksyczne dla tkanek roślinnych.

Te potencjalne negatywne skutki poboru NH_4^+ mogą tłumaczyć dlaczego wiele roślin pobiera NO_3^- gdy obliczenia termodynamiczne sugerują, że koszty metaboliczne redukcji NO_3^- są dla roślin znacznie większe w porównaniu do bezpośredniej asymilacji NH_4^+ [11,28,41].

Nie jest jasne dlaczego tak wiele gatunków roślin koncentruje reduktazę azotanową w korzeniach, gdy ta sama reakcja zachodząca w tkankach liści, gdzie może być połączona z reakcją fotosyntezy, jest dużo mniej kosztowna energetycznie [3,28]. Dodanie jonów NO_3^- do gleby często indukuje produkcję enzymów korzeniowych dla poboru NO_3^- i syntezę większej ilości reduktazy azotanowej w tkankach rośliny [31,39,47].

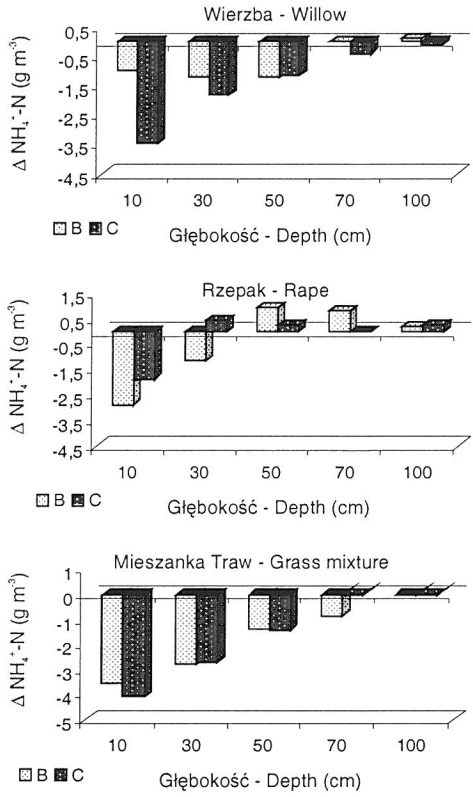
Jednym z zakładanych celów przeprowadzonych badań było określenie udziału roślin w procesie doczyszczania ścieków po II^o oczyszczenia. Przedmiotem było określenie stopnia ubytku formy amonowej i azotanowej(V) azotu na skutek ich przemian w profilu glebowym w zależności od głębokości, dawki ścieku i uprawianej rośliny. Problem ten dotyczy szczególnie nadmiaru jonu azotanowego(V) wprowadzonego do środowiska glebowego wraz z ściekami.

5.3.1.1. Przemiany formy amonowej

Rok 1997

Rysunek 9 przedstawia bilans przemian $N\text{-}NH_4^+$ w okresie od 3 godziny do 7 doby po nawodnieniu ściekami, wyrażony w postaci ubytku lub przyrostu analizowanego jonu w wartościach bezwzględnych dla trzech uprawianych roślin: wierzby, rzepaku i mieszanki traw w pierwszym roku badań.

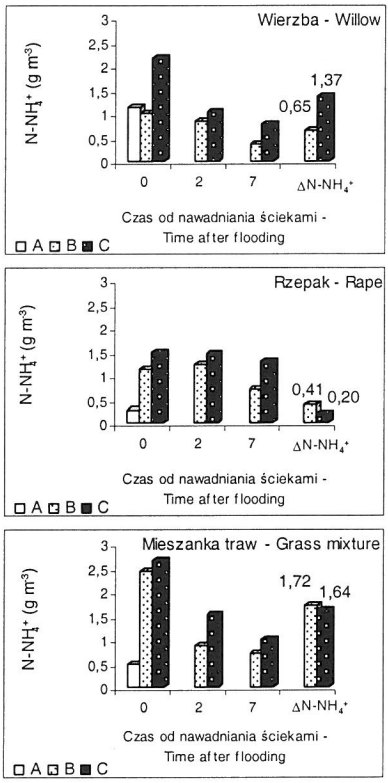
Analiza przedstawionych wyników wskazuje na podobny charakter przemian w glebie pod uprawą wierzby i traw choć w różnym zakresie stężeń. Najwyższe ubytki jonu amonowego zaobserwowano pod uprawą mieszanki traw na głębokości 10 cm. Dawka ścieków w tym przypadku miała niewielkie znaczenie tylko na głębokości 10 cm przejawiające się nieznacznie większym spadkiem stężenia jonu amonowego. Efektywność tego ubytku malała wraz z głębokością, co wiąże się niewątpliwie z mniejszą aktywnością biologiczną w niżej położonych częściach profilu glebowego.



Rys. 9. Zmiany stężenia $N\text{-}NH_4^+$ ($g \cdot m^{-3}$) wyrażone w postaci ubytku lub przyrostu po 7 dobach od czasu nawadniania ściekami w roztworze glebowym pod uprawą wierzby (pole 2), rzepaku (pole 5) oraz mieszanki traw (pole 6) w zależności od dawki zalewowej: pojedynczej (B), podwójnej (C)
Fig. 9. Changes in $N\text{-}NH_4^+$ concentrations ($g\ m^{-3}$) in soil solution expressed like a decrease or increase after 7 days after flooding under willow (field 2), rape (field 5) and grass mixture (field 6) as dependent on the wastewater dose (single B and double C)

Znacznie większe znaczenie w procesie sorpcji jonu amonowego w porównaniu do rzepaku i mieszanki traw miała dawka zastosowanych ścieków w przypadku wierzby, gdzie zdecydowanie większy ubytek $N\text{-}NH_4^+$ zaobserwowano w przypadku podwójnej dawki, szczególnie na głębokości 10 cm. Tendencja ta maleje wraz z głębokością. Wydaje się, że istotną rolę w tym procesie mogła odgrywać budowa systemu korzeniowego. Znacznie bardziej rozbudowany system korzeniowy traw równie efektywnie wykorzystywał obydwie dawki ścieków. Zupełnie inny przebieg zmian stęże-

nia jonu amonowego obserwowano w glebie pod uprawą rzepaku, gdzie przy pojedynczej dawce ścieków ubytek analizowanego jonu był wyższy.



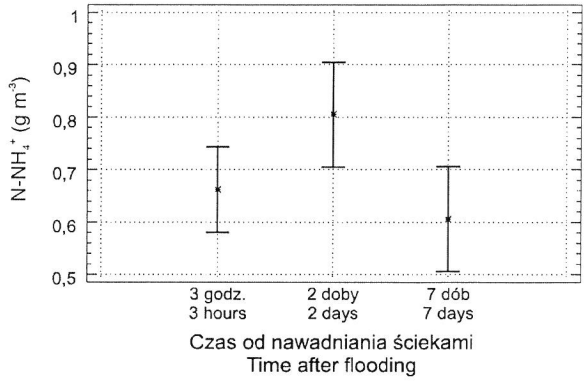
Rys. 10. Średnie stężenie $N\text{-}NH_4^+$ ($g \cdot m^{-3}$) w roztworze glebowym po 3 godz., 2 i 7 dobach od czasu od nawadniania ściekami na kwaterze kontrolnej (A), kwaterze zalewanej pojedynczą dawką ścieków (B) i kwaterze zalewanej podwójna dawką ścieków (C) pod uprawą wierzby, rzepaku, mieszanki traw oraz wartość spadku stężenia badanego jonu między 0 a 7 dobą zalewu (Δ $N\text{-}NH_4^+$)

Fig. 10. Average $N\text{-}NH_4^+$ concentrations ($g\ m^{-3}$) in soil solution after 3h, 2d and 7d of wastewater flooding in a control plot A, single wastewater dose plot B and double wastewater dose plot C under willow, rape and grass mixture and the decrease in the $N\text{-}NH_4^+$ concentrations after 7 days (Δ $N\text{-}NH_4^+$)

W przypadku uprawy rzepaku zaobserwowano również zjawisko wzrostu stężenia azotu amonowego od głębokości 50 cm, a na kwaterze (C) już od 30 cm. Przyczyn tego zjawiska może być wiele, w tym między innymi mineralizacja materii organicznej w ilościach przekraczających sorpcję biologiczną, jak również w przypadku głębszych warstw gleby sprzyjające warunki dla zaistnienia redukcji dysymilacyjnej azotanów(V) i wydzieleniem jonu NH_4^+ jako produktu końcowego.

Rysunek 10 przedstawia średnie stężenie jonu amonowego w profilu glebowym w 3 godzinie, 2 i 7 dobie zalewu oraz wartość spadku stężenia badanego jonu w analizowanym okresie. We wszystkich przypadkach następował spadek stężenia jonu NH_4^+ wraz z upływem czasu. Najwyższe wyjściowe stężenie formy amonowej azotu stwierdzono pod uprawą mieszanki traw, najniższe zaś pod uprawą rzepaku. Przytoczone dane wskazują również, że wszędzie obserwowano wyższe stężenie $N\text{-}NH_4^+$ przy podwójnej dawce zalewowej. Najintensywniej proces doczyszczania ścieków wystąpił pod uprawą mieszanki traw, gdzie Δ ubytku wynosiła 1,72 g $N \cdot m^{-3}$ dla kwatery (B) i 1,64 g $N \cdot m^{-3}$ dla kwatery (C), najsłabiej zaś na polu pod uprawą rzepaku i wynosiła odpowiednio 0,41 i 0,2 g $N \cdot m^{-3}$.

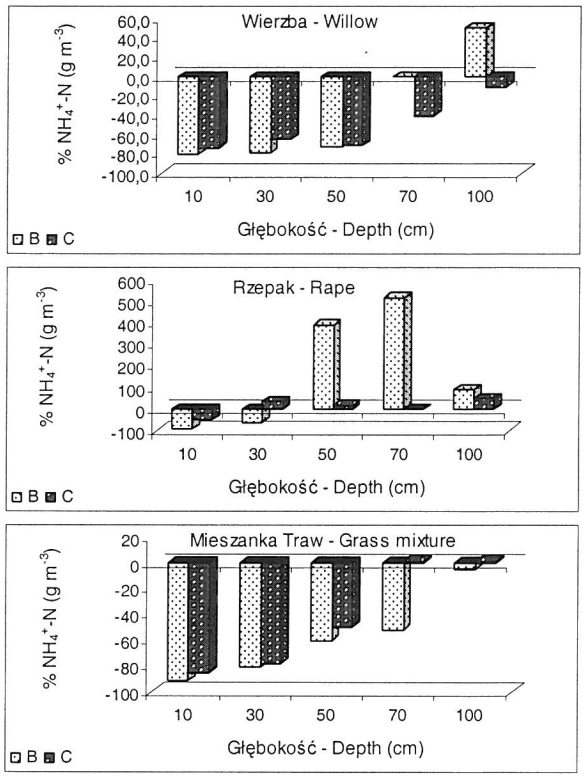
Analizę wariancji stężenia jonu NH_4^+ w wodach drenarskich w funkcji czasu przedstawia rysunek 11, gdzie obserwuje się nieznaczne podwyższenie stężenia badanego jonu w drugiej dobie oraz znaczny, istotny spadek stężenia w 7 dobie od momentu wprowadzenia ścieków. Ogólnie można stwierdzić, że zastosowane ścieki nie podwyższają zasadniczo średniego stężenia jonu amonowego w wodach drenarskich w stosunku do kwater kontrolnych (tab. 3). Zatem gleba i roślina spełniają funkcję filtru doczyszczającego ścieki.



Rys. 11. Średnie stężenia $N\text{-}NH_4^+$ ($g \cdot m^{-3}$) w wodach drenarskich w funkcji czasu od nawadniania ściekami. Wartości średnie wraz z przedziałami ufności, 95% LSD
Fig. 11. Average $N\text{-}NH_4^+$ concentrations (g m^{-3}) in drainage water as a function of time after flooding. Bars indicate 95% coincidence intervals

Rysunek 12 przedstawia efektywność filtru glebowego i roślinnego w procesie doczyszczania ścieków wyrażonej w % ubytku lub przyrostu jonu amonowego. Przedstawione dane wskazują, że najbardziej efektywnie proces ten zachodził przy pojedynczej dawce ścieków na głębokości 10 cm i wynosił 80, 92 i 92% odpowiednio dla gleb pod uprawą wierzby, rzepaku i mieszanki traw. Efektyw-

ność tego procesu maleje wraz z głębokością z wyjątkiem pola pod uprawą rzepaku, gdzie obserwowano wcześniej opisany proces przyrostu formy amonowej.



Rys. 12. % ubytku lub przyrostu N-NH_4^+ (%) w roztworze glebowym w okresie po 3 godz., 2 i 7 dobach od czasu od nawadniania ściekami: pojedynczą dawką (B), podwójną dawką (C) pod uprawą wikliny, rzepaku, mieszanki traw w zależności od głębokości

Fig. 12. Percentage changes in N-NH_4^+ in soil solution after 3h, 2d and 7d of wastewater flooding in a control plot A, single wastewater dose plot B and double wastewater dose plot C under willow, rape and grass mixture as dependent on soil depth

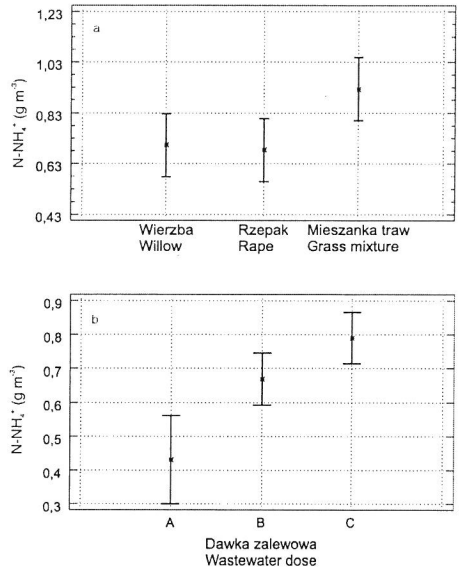
Podobną efektywność doczyszczania ścieków poprzez glebę i roślinność uzyskali Monnett i wsp. [42], którzy badali usuwanie N i P wprowadzonych do gleby o małej miąższości w postaci rozpylonych ścieków w ilości 1,25 i 2,5 cm na tydzień. Uzyskane wyniki wykazały, że N-NH_4^+ zawarty w ściekach w przeważającej większości (od 85-95%) został związany do głębokości 60 cm.

Interesujące wydaje się być porównanie stężenia NH_4^+ w profilu glebowym pod uprawą różnych roślin z jego stężeniem w wodach drenarskich (rys. 13 a). We wszyst-

kich analizowanych przypadkach stężenie jonu NH_4^+ w porównaniu do jego stężenia w ściekach znacznie spadło. Najwyższe stężenie badanego jonu stwierdzono pod uprawą traw (0,85 g $N \cdot m^{-3}$) najniższe zaś w przypadku rzepaku (0,61 g $N \cdot m^{-3}$) przy średnich z trzech pól stężeniach $N\text{-}NH_4^+$ w kontroli (0,46 g $N \cdot m^{-3}$) (tab. 3).

Generalnie można stwierdzić, że lepszy efekt doczyszczania ścieków uzyskano przy zastosowaniu pojedynczej dawki ścieków.

Potwierdza to również analiza wariancji stężenia jonu amonowego w wodach drenarskich w zależności od zastosowanej ścieków, gdzie stężenie analizowanego jonu rośnie istotnie wraz z dawką zastosowanych ścieków (rys. 13 b).



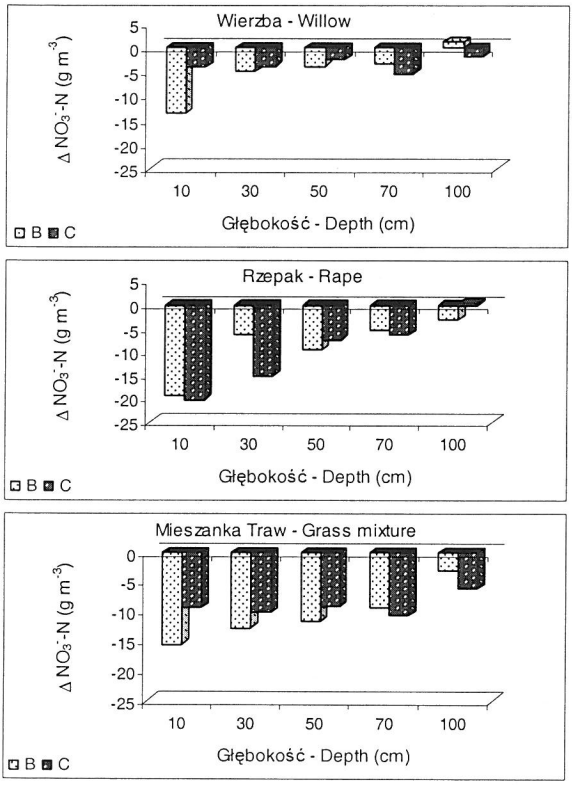
Rys. 13. Średnie stężenia $N\text{-}NH_4^+$ ($g \cdot m^{-3}$) w wodach drenarskich w zależności od uprawianej rośliny (a), i dawki zalewowej (b) Wartości średnie wraz z przedziałami ufności, 95% LSD
Fig. 13. Average $N\text{-}NH_4^+$ (g m^{-3}) concentration in drainage water as dependent on kind of plant (a) and wastewater dose (b). Bars indicate 95% coincidence intervals

5.3.1.2. Przemiany formy azotanowej(V)

Rok 1997

Rysunek 14 przedstawia bilans przemian N pomiędzy 3 godziną a 7 dobą badawczą wyrażony w postaci ubytku lub przyrostu jonu azotanowego(V) w wartościach bezwzględnych dla upraw: wierzby, rzepaku i mieszanki traw obiektów zalewanych pojedynczą i podwójną dawką ścieków.

Analiza przedstawionych wyników wykazuje, że ubytek azotanów(V) w zdecydowanej większości analizowanych przypadków maleje wraz z głębokością profilu glebowego, proporcjonalnie do stężenia azotanów(V) w profilu glebowym. Najwyższy ubytek azotanów(V) w przekroju całego profilu uzyskano w przypadku pola obsianego mieszanką traw, nieco niższy pod rzepakiem z wyjątkiem głębokości 10 cm, najniższy zaś pod uprawą wierzby.

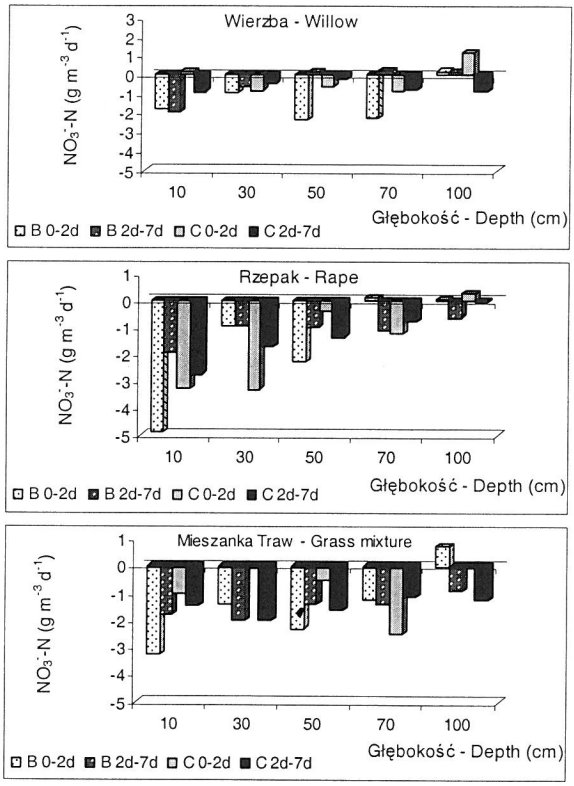


Rys. 14. Zmiany stężenia N-NO_3^- (g·m^{-3}) w roztworze glebowym wyrażone w postaci ubytku lub przyrostu po 7 dobach od czasu od nawadniania ściekami w roztworze glebowym pod uprawą wierzby (pole 2), rzepaku (pole 5) oraz mieszanki traw (pole 6) w zależności od dawki zalewowej: pojedynczej (B), podwójnej (C)

Fig. 14. Changes in N-NO_3^- (g m^{-3}) concentrations in soil solution expressed like a decrease or increase after 7 days after flooding under willow (field 2), rape (field 5) and grass mixture (field 6) as dependent on the wastewater dose (single B and double C)

Biorąc zaś pod uwagę dawkę ścieków i jej wpływ na efektywność oczyszczania ścieków można zaobserwować dwie zarysowujące się tendencje. Lepsze wykorzystanie

azotanów(V) wprowadzonych z pojedynczą dawką ścieków obserwowano w uprawie wierzby i traw, ale tylko do 50 cm, podczas gdy w przypadku uprawy rzepaku większy ubytek $N\text{-}NO_3^-$ obserwowano przy podwójnej dawce zalewowej, której efektywność wykorzystania z zasady wzrasta powyżej głębokości 50 cm pod wszystkimi uprawami.

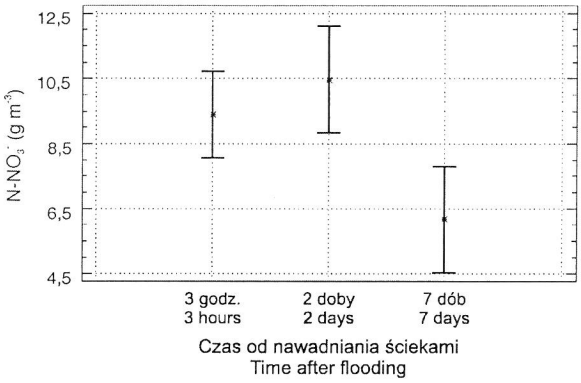


Rys. 15. Dobowy ubytek lub przyrost stężenia $N\text{-}NO_3^-$ ($g \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$) w roztworze glebowym profilu glebowego pod uprawą wikliny, rzepaku oraz mieszanki traw w zależności od dawki zalewowej: pojedynczej (B), podwójnej (C)

Fig. 15. 24h changes in $N\text{-}NO_3^-$ ($g\ m^{-3}\ d^{-1}$) concentrations in soil solution of profile under willow, rape and grass mixture as dependent on the wastewater dose (single B and double C)

Rysunek 15 przedstawia dobowy ubytek azotanów(V) w okresie początkowego oddziaływania ścieków na glebę i roślinę (0-2) oraz pomiędzy 2 i 7 dobą badań. Jak wskazują przedstawione dane, najefektywniej proces doczyszczania ścieków zachodził na głębokości 10 cm w przypadku pojedynczej dawki zalewowej pod uprawą rzepaku i mieszanki traw, podczas gdy w przypadku upraw wierzby największy

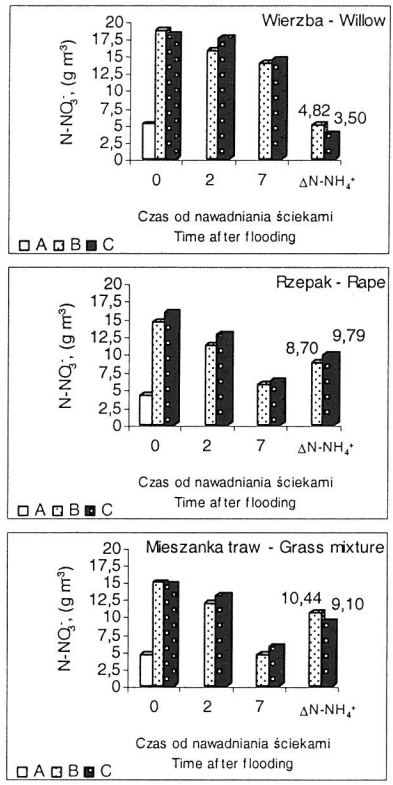
ubytek obserwowano na głębokościach 50 i 70 cm. Ogólnie można stwierdzić, że w początkowej fazie wprowadzania ścieków (do 2 doby) większy ubytek $N\text{-}NO_3^-$ stwierdzono na kwaterze (B) do głębokości 50 cm. W późniejszej fazie doświadczenia zaznacza się lekka tendencja większego ubytku azotanów(V) na kwaterze (C), co może być związane z dłuższym przebywaniem w profilu glebowym większej masy ścieków i nasileniem procesów redukcji azotanów.



Rys. 16. Średnie stężenia $N\text{-}NO_3^-$ ($g \cdot m^{-3}$) w wodach drenarskich w funkcji czasu od nawadniania ściekami. Wartości średnie wraz z przedziałami ufności, 95% LSD
Fig. 16. Average $N\text{-}NO_3^-$ ($g\ m^{-3}$) concentrations in drainage water as a function of time after flooding. Bars indicate 95% coincidence intervals

Analiza wariancji stężenia $N\text{-}NO_3^-$ w funkcji czasu w wodach drenarskich (rys. 16) wykazała, że ilość badanego jonu istotnie maleje wraz z upływem czasu. Mobilność jonu azotanowego sprawiła, że po 3 godzinach od wprowadzenia ścieków jego stężenie w wodach drenarskich wzrosło prawie czterokrotnie w stosunku do kontroli nie przekraczając jednak wartości 10 g $N\text{-}NO_3^- \cdot m^{-3}$. Po siedmiu dobach stężenie azotanów(V) w wodach drenarskich osiąga wartość przeszło dwukrotnie niższą niż w kontroli (tab. 3).

Rysunek 17 przedstawia średnią zawartość $N\text{-}NO_3^-$ w profilu glebowym w funkcji czasu od zalewu, dawki zalewowej i rośliny. Zwraca uwagę zbliżona zawartość jonu azotanowego(V) na kwaterach kontrolnych (A). W zdecydowanej większości analizowanych przypadków stężenie azotanów(V) jest nieznacznie wyższe na kwaterze (C), choć ubytek $N\text{-}NO_3^-$ liczony od 3 godziny od zalewu do 7 doby nie daje tak jednoznacznego wyniku. W przypadku pola z wierzbą i mieszanką traw większy ubytek zanotowano przy pojedynczej dawce ścieków. Najwyższą efektywność doczyszczania ścieków uzyskano na polu pod trawami (średnio z obu kwater 9,77 g $N \cdot m^{-3}$), nieco niższą pod uprawą rzepaku (średnio 9,25 g $N \cdot m^{-3}$), najniższą zaś pod uprawą wierzby (średnio 4,16 g $N \cdot m^{-3}$).

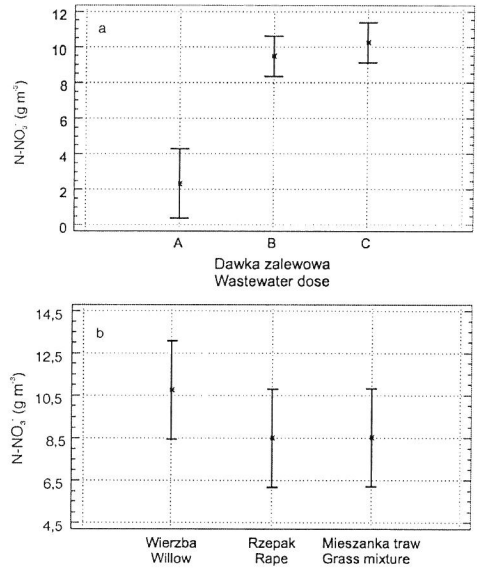


Rys. 17. Średnie stężenie $N\text{-}NO_3^-$ ($g \cdot m^{-3}$) w roztworze glebowym po 3 godz., 2 i 7 dobach od czasu nawadniania ściekami na kwaterze kontrolnej (A), kwaterze zalewanej pojedynczą dawką ścieków (B) i kwaterze zalewanej podwójną dawką ścieków (C) pod uprawą wierzby, rzepaku, mieszanki traw oraz wartość spadku stężenia badanego jonu między 0 a 7 dobą zalewu (Δ $N\text{-}NO_3^-$)

Fig. 17. Average $N\text{-}NO_3^-$ ($g\ m^{-3}$) concentrations in soil solution after 3h, 2d and 7d of wastewater flooding in a control plot A, single wastewater dose plot B and double wastewater dose plot C under willow, rape and grass mixture and the decrease in the $N\text{-}NO_3$ concentrations after 7 days (Δ $N\text{-}NO_3^-$)

Rysunek 18 przedstawia analizę wariancji stężenia azotanów(V) w wodach drenarskich w funkcji dawki ścieków. Analiza statystyczna wykazała istotny wpływ wprowadzenia ścieków do gleby na zawartość $N\text{-}NO_3^-$ w wodach drenarskich, gdzie stężenie jego wzrasta od 3-4 razy. Nie stwierdzono natomiast istotnej różnicy pomiędzy dawkami ścieków, choć zaznaczyła się tendencja wzrostowa stężenia azotanów(V) wraz z ilością stosowanych ścieków. Kim i Burger [35] badali wpływ ścieków miejskich na przemiany azotu wprowadzonego w systemie leśnym podczas 2 lat

nawodnień i stwierdzili, że wymywanie N wzrasta wraz z dawką nawodnienia. Większe wymywanie N związane było z wyższym tempem nitryfikacji i ograniczoną możliwością zatrzymywania azotu przez system leśny.



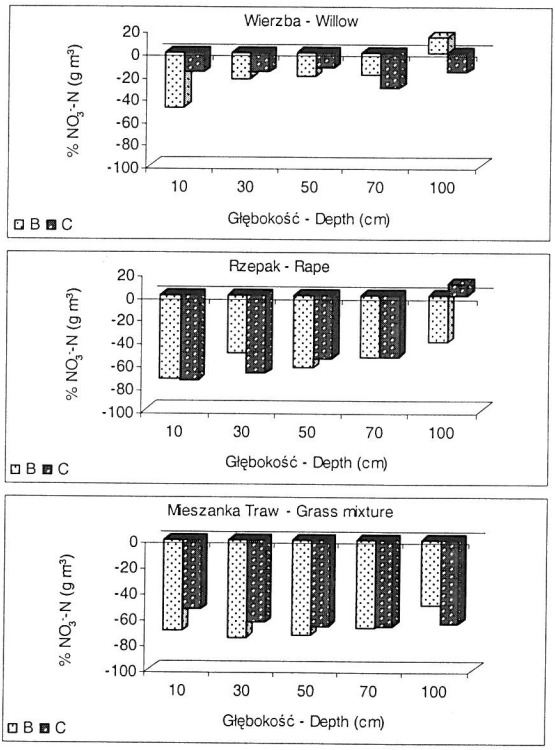
Rys. 18. Średnie stężenia $N\text{-}NO_3^-$ ($g \cdot m^{-3}$) w wodach drenarskich kwatery kontrolnej (A), kwatery zalewanej pojedynczą dawką ścieków (B) i kwatery zalewanej podwójną dawką ścieków (C) w zależności od dawki zalewowej (a) oraz uprawianej rośliny (b). Wartości średnie wraz z przedziałami ufności, 95% LSD
Fig. 18. Average $N\text{-}NO_3^-$ ($g\ m^{-3}$) concentrations in drainage water in a control plot A, single wastewater dose plot B and double wastewater dose plot C under willow, rape and grass mixture dependent on wastewater dose (a) and kind of plant (b). Bars indicate 95% coincidence intervals

Analiza statystyczna stężenia $N\text{-}NO_3^-$ w wodach drenarskich w zależności od uprawianej rośliny wykazała niższe jego stężenie pod uprawą rzepaku i mieszanką traw w stosunku do wierzby (rys. 18 b). W przypadku tych dwu roślin można mówić o większej ich przydatności w procesie doczyszczania ścieków. Jednak we wszystkich analizowanych przypadkach stężenie jonu azotanowego(V) w wodach drenarskich po zastosowaniu ścieków jest wyższe od 3 do 4 razy w stosunku do kontroli (tab. 3).

Rysunek 19 przedstawia ubytek azotanów(V) wyrażony w % w stosunku do ich wyjściowego stężenia w profilu glebowym po 3 godzinach od momentu wprowadzenia ścieków.

Najkorzystniejszy efekt obniżenia stężenia azotanów(V) spośród analizowanych roślin obserwowano na polu z mieszanką traw, gdzie ubytek stężenia $N\text{-}NO_3^-$ na kwaterze(B) sięgał około 75%. Nieco niższy pod uprawą rzepaku i najniższy pod uprawą

wierzby. Analiza procentowego ubytku stężenia azotanów(V) w okresie 7 dób od momentu wprowadzenia ścieków, wskazuje na wyższą efektywność doczyszczania ścieków z nadmiaru azotanów(V) w przypadku pojedynczej dawki ścieków. Wyższą efektywność doczyszczania ścieków poprzez glebę i roślinność uzyskali Monnett i wsp, [42], którzy badali usuwanie N i P wprowadzonych do gleby o małej miąższości w postaci rozpylonych ścieków w ilości 1,25 i 2,5 cm na tydzień. Tempo usuwania $N\text{-}NO_3^-$ przez system gleba-roślina wahało się od 85-95% przy stężeniu azotanów(V) w płytko zalegających wodach gruntowych poniżej 0,8 $mg \cdot l^{-1}$.



Rys. 19. % ubytku lub przyrostu $N\text{-}NO_3^-$ (%) w roztworze glebowym w zależności od głębokości w okresie po 3 godz., 2 i 7 dobach od czasu nawadniania ściekami pojedynczą (B), podwójną dawką (C) pod uprawą wikliny, rzepaku i mieszanki traw

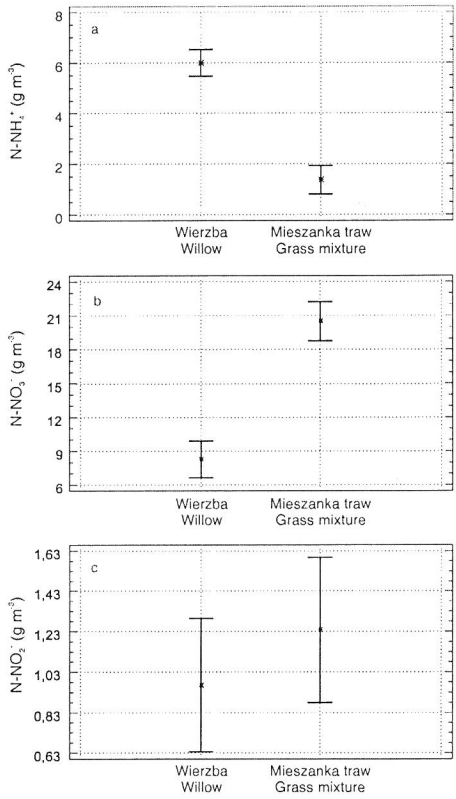
Fig. 19. Percentage changes in $N\text{-}NO_3^-$ in soil solution after 3h, 2d and 7d of wastewater flooding in a control plot A, single wastewater dose plot B and double wastewater dose plot C under willow, rape and grass mixture as dependent on soil depth

Wyniki analiz stężenia zarówno jonu amonowego jak i azotanowego(V) jednoznacznie wskazuje, że podwójna dawka zalewowa nie powinna być zalecana pod

rośliny uprawne ze względu na niższą efektywność obniżania stężenia badanych jonów, pogarszanie stosunków wodno-powietrznych gleby poprzez wydłużony czas filtracji w profilu glebowym jak i większy koszt operacji zalewania gleby.

Lata 1997 i 1999

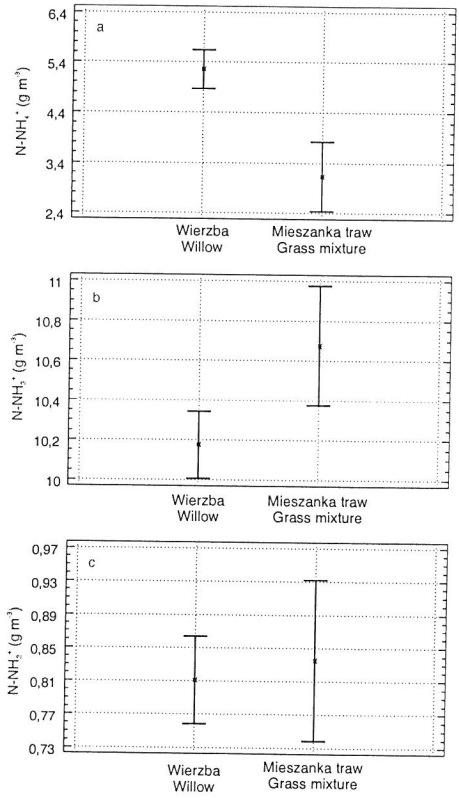
Analizę określającą główne kierunki przemian azotu wprowadzonego wraz ze ściekami po II° oczyszczania przeprowadzono na podstawie analizy wariancji stężenia trzech form azotu: amonowej oraz azotanów (III i V) w roztworze glebowym pod uprawą wierzby i mieszanki traw, w oparciu o wyniki z trzech lat badań, jak również w wodach drenarskich wykorzystując wyniki badań z lat 1997 i 1999.



Rys. 20. Średnie stężenia $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b), $N\text{-}NO_2^-$ (c) w roztworach glebowych w zależności od uprawianej rośliny: wierzby (pole 2) i mieszanki traw (pole 6). Wartości średnie wraz z przedziałami ufności, 95% LSD

Fig. 20. Average concentrations of $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b) and $N\text{-}NO_2^-$ (c) in soil solution under different crop: willow (field 2) and grass mixture (field 6). Bars indicate 95% coincidence intervals

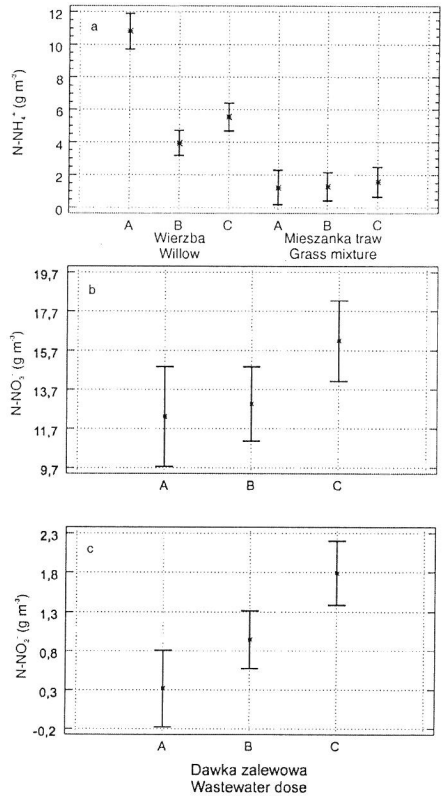
Rysunek 20 przedstawia średnie stężenia jonów NH_4^+, NO_3^- oraz NO_2^- w zależności od uprawianej rośliny. Analiza wariancji wykazała istotną różnicę w stężeniu jonu amonowego pomiędzy polem pod uprawą wierzby a polem obsianym mieszanką traw (rys. 20 a). Trzyletni okres nawadniania pól ściekami o średnim stężeniu $N\text{-}NH_4^+$ 4 $g \cdot N \cdot m^{-3}$ spowodował wyraźne podwyższenie stężenia analizowanego jonu. W przypadku pola pod wierzbą przeszło pięciokrotnie, i prawie trzykrotnie w przypadku traw w stosunku do stężenia wyjściowego. Odwrotną tendencję, również istotną statystycznie, zaobserwowano w przypadku stężenia jonu azotanowego(V) (rys. 20 b), co wskazywałoby na intensywniejszy proces nitryfikacji na polu pod mieszanką traw niż pod wierzbą. W obydwu analizowanych przypadkach stężenie jonu azotanowego(V) spada poniżej jego stężenia w ściekach.



Rys. 21. Średnie stężenia $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b), $N\text{-}NO_2^-$ (c) w wodach drenarskich w zależności od uprawianej rośliny: wierzby i mieszanki traw Wartości średnie wraz z przedziałami ufności, 95% LSD

Fig. 21. Average concentrations of $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b) and $N\text{-}NO_2^-$ (c) in drainage water under different crop: willow and grass mixture. Bars indicate 95% coincidence intervals

Rysunek 20 c przedstawia analizę wariancji stężenia azotanów(III) w zależności od uprawianej rośliny. Jon NO_2^- jest produktem pośrednim w trzech szlakach biochemicznych zachodzących w skrajnie różnych warunkach natlenienia, często analizowanych w niniejszej pracy a mianowicie w procesie nitryfikacji, kiedy zachodzi utlenianie mikrobiologiczne jonu amonowego do azotanów oraz w procesie redukcji asymilacyjnej i dysymilacyjnej azotanów. Jon ten rzadko gromadzi się w glebie w większych stężeniach ponieważ jest wiązany w dalsze ogniwa szlaków biochemicznych chyba, że warunki środowiskowe wpływają niekorzystnie na aktywność drobnoustrojów kolejnych etapów jego przemian (np. bakterii z rodzaju Nitrosomo-



Rys. 22. Średnie stężenia $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b), $N\text{-}NO_2^-$ (c) w roztworach glebowych pól pod uprawą wierzby (pole 2) i mieszanki traw (pole 6) w zależności od dawki zalewowej. Wartości średnie wraz z przedziałami ufności, 95% LSD

Fig. 22. Average concentrations of $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b) and $N\text{-}NO_2^-$ (c) in soil solution under different crop: willow (field 2) and grass mixture (field 6) as dependent on wastewater dose. Bars indicate 95% coincidence intervals

nas) lub niekompletność reduktaz w szlaku dysymilacyjnym.

Ponadto azotany(III) ulegają bardzo łatwo rozkładowi chemicznemu z wydzieleniem gazowych produktów: N_2O, NO i N_2. Obecność azotanów(III) w glebie może świadczyć o przebiegu w/w procesów jak również o ich natężeniu i warunkach w jakich przebiegają procesy mikrobiologiczne. Wyższe stężenie jonu azotanowego(III) na polu pod uprawą mieszanki traw korespondując z wyższym stężeniem azotanów(V) może wskazywać na nasilenie procesu nitryfikacji.

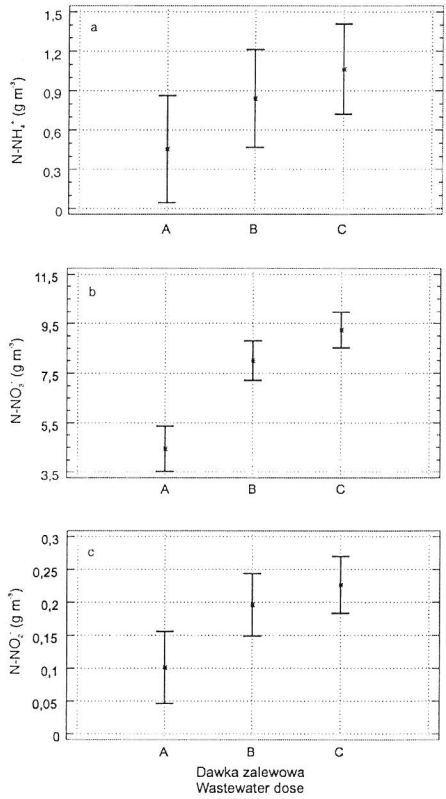
Rysunki 21 a, b przedstawiają średnie stężenie jonów: amonowego i azotanowego(V) na polach pod uprawą wierzby i mieszanki traw w wodach drenarskich. Stwierdzono istotne różnice w stężeniach analizowanych związków azotu pod uprawą omawianych roślin. Znacznie wyższe stężenie azotanów(V) obserwowano na polu pod uprawą mieszanki traw przy równoczesnym istotnie niższym stężeniu $N\text{-}NH_4^+$ w porównaniu do pola pod uprawą wierzby. Może to wskazywać na intensywniejszy proces nitryfikacji. Podwyższone stężenie azotanów(III), wysokie stężenie azotanów(V) i niskie stężenie jonu amonowego sugerują, że w przypadku pola pod uprawą mieszanki traw drobnoustroje czynne w procesie nitryfikacji miały sprzyjające warunki do swego rozwoju. Nie stwierdzono natomiast istotnych różnic w stężeniu azotanów(III) w wodach drenarskich pod uprawami wikliny i mieszanki traw (rys. 21 c).

Rysunek 22 przedstawia analizę wariancji stężenia jonów NH_4^+, NO_3^-, NO_2^- w funkcji dawki ścieków na polach pod uprawą wierzby i mieszanki traw. Porównawcza analiza wariancji stężenia $N\text{-}NH_4^+$ w zależności od dawki zalewowej i uprawianej rośliny (rys. 22 a) wykazała istotną różnicę pomiędzy badanymi polami i w obrębie jednej uprawianej rośliny (wierzby) tylko w przypadku kwatery kontrolnej porównywanej ze ściekami. Nie stwierdzono natomiast istotnych różnic pomiędzy dawkami ścieków niezależnie od rodzaju rośliny. Stwierdzono tendencję wzrostową stężenia wraz ze zwiększającym się ładunkiem ścieków.

Zwraca natomiast uwagę wysokie stężenie jonu amonowego na kwaterze kontrolnej pod uprawą wierzby wskazujące na akumulację i „konserwację" jonu amonowego, powstającego na skutek procesów mineralizacji substancji organicznej, wynikające prawdopodobnie z odmiennych własności fizycznych kwatery (2 A). Analiza właściwości fizycznych badanej gleby wykazała namulenie materiału murszowego o różnym nasileniu [53]. Wyjściowa analiza stężenia badanego jonu (w 1997 r.) wykazała również jego podwyższone stężenie w stosunku do pozostałych kwater (tab. 3).

Stężenie jonu azotanowego(V) w wodach drenarskich istotnie różniło się pomiędzy badanymi roślinami (rys. 22 a) i wykazywało tendencję wzrostową wraz ze wzrostem dawki ścieków (rys. 22 b).

Podobne tendencje wykazuje stężenie jonu azotanowego(III) (rys. 22 c), przy czym stwierdzono istotnie wyższe jego stężenie w przypadku podwójnej dawki zalewowej w porównaniu do kwatery kontrolnej i pojedynczej dawki zalewowej.



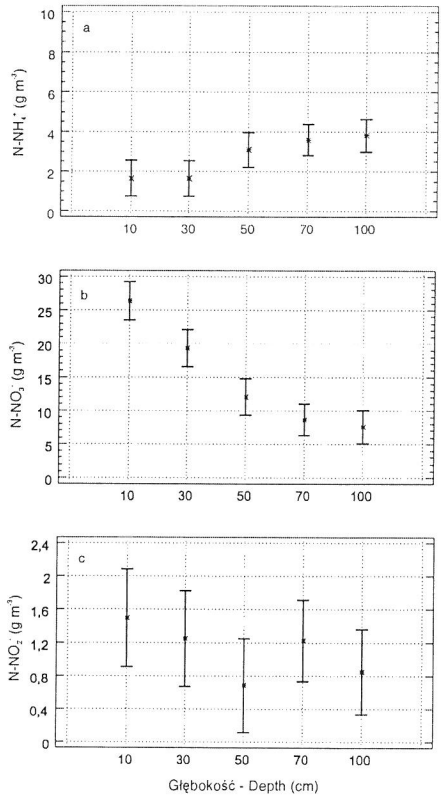
Rys. 23. Średnie stężenia $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b), $N\text{-}NO_2^-$ (c) w wodach drenarskich pod uprawą wierzby (pole 2) i mieszanki traw (pole 6) w zależności od dawki polewowej. Wartości średnie z przedziałami ufności, 95% LSD

Fig. 23. Average concentrations of $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b) and $N\text{-}NO_2^-$ (c) in drainage water under different crop: willow (field 2) and grass mixture (field 6) as dependent on wastewater dose. Bars indicate 95% coincidence intervals

Rysunek 23 przedstawia średnie stężenie jonów NH_4^+, NO_3^-, NO_2^- w wodach drenarskich w funkcji dawki zalewowej. We wszystkich analizowanych przypadkach stężenie badanych związków azotu wzrasta wraz ze wzrostem ładunku ścieku, ale tylko w przypadku azotanów(V) różnice te są istotne statystycznie pomiędzy kontrolą a dawką ścieku. W żadnym analizowanym przypadku dawka ścieku nie wpływa istotnie na podwyższenie stężenia N w wodach drenarskich.

Porównując stężenie analizowanych jonów w wodach drenarskich w początkowej i końcowej fazie badań zaobserwowano spadek stężenia jonu amonowego na wszystkich kwaterach odpowiednio o 11, 35 i 20% dla kwater A, B i C oraz wzrost

stężenia jonu azotanowego(V) odpowiednio o 126, 6 i 9% dla kwater A, B i C. Zwraca uwagę wyraźne nagromadzenie $N\text{-}NO_3^-$ w wodach drenarskich kwatery kontrolnej, co mogło być spowodowane intensywniejszą nitryfikacją jonu amonowego w warunkach lepszego natlenienia gleby.

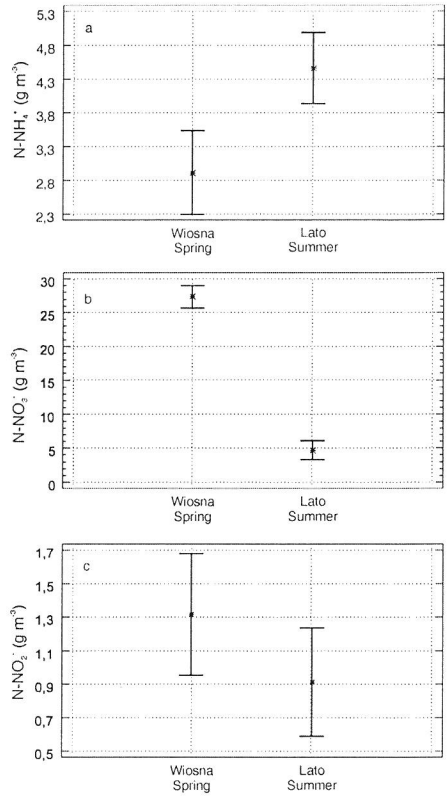


Rys. 24. Średnie stężenia $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b), $N\text{-}NO_2^-$ (c) w roztworach glebowych pod uprawą wierzby (pole 2) i mieszanki traw (pole 6) w zależności od głębokości. Wartości średnie z przedziałami ufności, 95% LSD

Fig. 24. Average concentrations of $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b) and $N\text{-}NO_2^-$ (c) in soil solution under different crop: willow (field 2) and grass mixture (field 6) as dependent on soil depth. Bars indicate 95% coincidence intervals

Rysunek 24 przedstawia analizę wariancji stężenia jonów NH_4^+, NO_3^-, NO_2^- w funkcji głębokości. Ogólnie można stwierdzić, że stężenie jonu amonowego rośnie nieznacznie wraz z głębokością (rys. 24 a), podczas gdy stężenie jonów azotanowego(V) i azotanowego(III) maleje wraz z głębokością (rys. 24 b i 24 c).

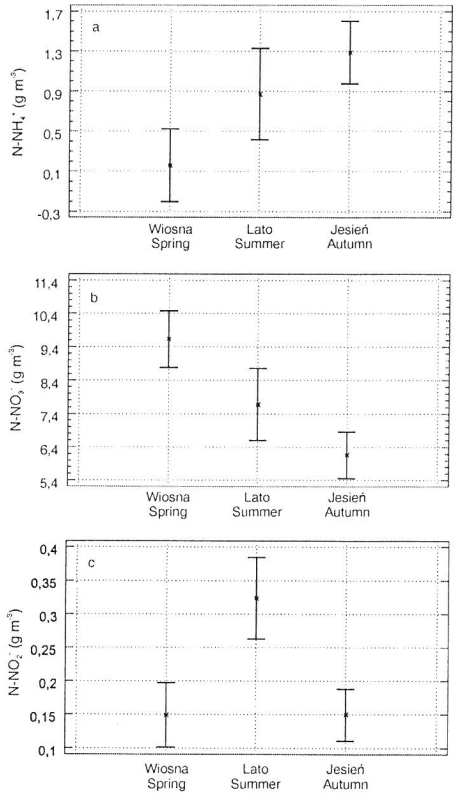
Wysokie stężenie jonu azotanowego(V) do głębokości 30 cm, istotnie różne od jego stężenia w głębszych warstwach profilu glebowego, wskazuje na intensywnie przebiegający proces nitryfikacji w górnej części profilu, gdzie obserwowane jest również podwyższone stężenie produktu pośredniego nitryfikacji, czyli azotanów(III), podczas gdy niższe stężenie jonu azotanowego(V) w niżej położonych częściach profilu (50-100 cm) (pomimo zjawiska infiltracji ścieków) wynika prawdopodobnie z rozkładu $N\text{-}NO_3^-$ w procesie redukcji dysymilacyjnej w tym również w procesie denitryfikacji.



Rys. 25. Średnie stężenia $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b), $N\text{-}NO_2^-$ (c) w roztworach glebowych pod uprawą wierzby i mieszanki traw w funkcji pory roku. Wartości średnie wraz z przedziałami ufności, 95% LSD
Fig. 25. Average concentrations of $N\text{-}NH_4^-$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b) and $N\text{-}NO_2^-$ (c) in soil solution under different crop: willow and grass mixture as dependent on season. Bars indicate 95% coincidence intervals

Analizę wariancji stężenia jonów: NH_4^+, NO_3^-, NO_2^- w funkcji pory roku przedstawiono na rysunku 25, która wykazała istotne różnice w stężeniach jonów

NH_4^+ i NO_3^- pomiędzy porami roku. Ogólnie można stwierdzić, że okres wiosenny sprzyjał utlenianiu jonu amonowego, o czym świadczy wysokie stężenie azotanów(V) i obecność azotanów(III). Wysoka aktywność nitryfikatorów na wiosnę w warunkach przeprowadzonego doświadczenia może spowodować straty azotu wniesionego ze ściekami poprzez wymywanie azotanów z profilu glebowego i przenikanie do wód gruntowych powodując ich zanieczyszczenie.

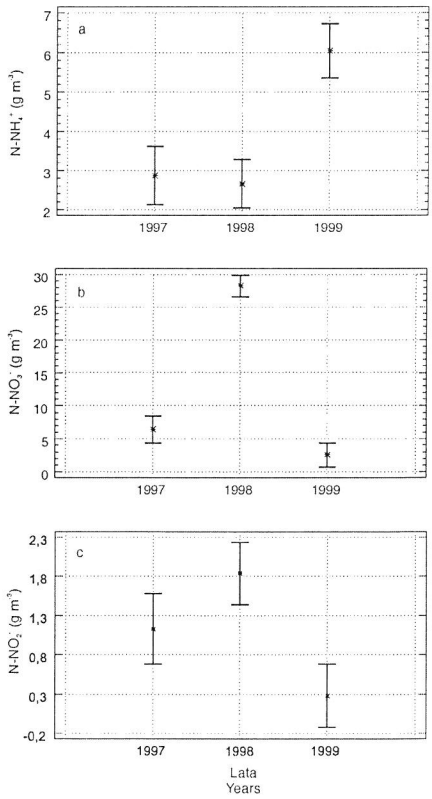


Rys. 26. Średnie stężenia $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b), $N\text{-}NO_2^-$ (c) w wodach drenarskich pod uprawą wierzby (pole 2) i mieszanki traw (pole 6) w funkcji pory roku. Wartości średnie wraz z przedziałami ufności, 95% LSD

Fig. 26. Average concentrations of $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b) and $N\text{-}NO_2^-$ (c) in drainage water under different crop: willow (field 2) and grass mixture (field 6) as dependent on season. Bars indicate 95% coincidence intervals

Wniosek ten ma bardzo duże znaczenie praktyczne i powinien być wzięty pod uwagę przy ustalaniu dawek ścieków do nawodnień i terminów ich stosowania.

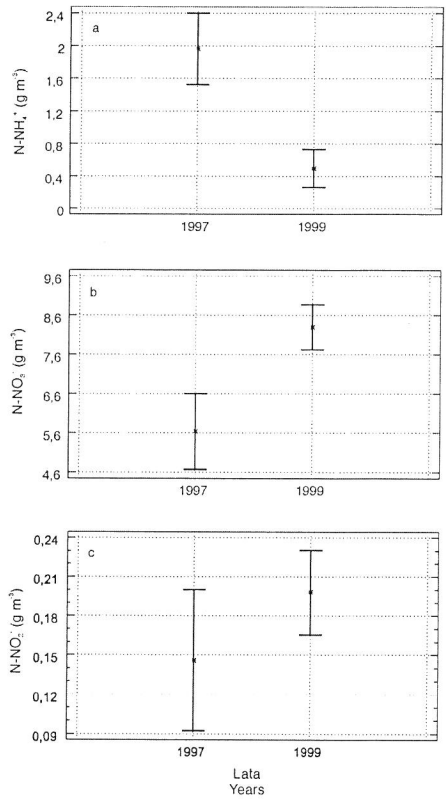
Rysunek 26 przedstawia średnie stężenie jonów NH_4^+, NO_3^-, NO_2^- w wodach drenarskich w funkcji pory roku. Najniższe stężenie jonu NH_4^+ istotne statystycznie, stwierdzono w okresie wiosennym, któremu towarzyszy najwyższe stężenie azotanów(V). Z przytoczonych danych wynika również, że proces nitryfikacji przebiegał najwolniej w okresie jesieni. Analiza wariancji stężenia analizowanych związków azotu w wodach drenarskich potwierdza wcześniej sformułowany wniosek o niebezpieczeństwie przedostawania się do wód gruntowych większej ilości azotanów(V) w okresie wiosennym.



Rys. 27. Średnie stężenia $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b), $N\text{-}NO_2^-$ (c) w roztworach glebowych pod uprawą wikliny (pole 2) i mieszanki traw (pole 6) w funkcji czasu. Wartości średnie wraz z przedziałami ufności, 95% LSD

Fig. 27. Average concentrations of $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b) and $N\text{-}NO_2^-$ (c) in soil solution under different crop: willow (field 2) and grass mixture (field 6) as a function of time after flooding. Bars indicate 95% coincidence intervals

Rysunek 27 przedstawia średnie stężenia jonów: NH_4^+, NO_3^-, NO_2^- w trzech kolejnych latach doświadczenia, stężenie azotu jest głównie wypadkową oddziaływania czynnika czasu i pogody. Zanotowano wahania w stężeniach badanych jonów azotu wskazujące na wpływ raczej czynnika pogodowego. Na podstawie wysokiego stężenia $N\text{-}NO_3^-$ i podwyższonego stężenia $N\text{-}NO_2^-$ w roku 1998 oraz stosunkowo niskiego stężenia jonu amonowego można sądzić, że rok ten wyjątkowo sprzyjał procesowi nitryfikacji.



Rys. 28. Średnie stężenia $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b), $N\text{-}NO_2^-$ (c) w wodach drenarskich pod uprawą wikliny i mieszanki traw w funkcji czasu. Wartości średnie wraz z przedziałami ufności, 95% LSD
Fig. 28. Average concentrations of $N\text{-}NH_4^+$ (a), $N\text{-}NO_3^-$ (b) and $N\text{-}NO_2^-$ (c) in drainage water under different crop: willow and grass mixture as a function of time after flooding. Bars indicate 95% coincidence intervals

Rysunek 28 przedstawia średnie stężenie jonów NH_4^+, NO_3^-, NO_2^- w wodach drenarskich w funkcji czasu. Uzyskane wyniki wskazują, że stężenie jonu amonowego

w wodach drenarskich uległo nieznacznemu obniżeniu w drugim roku badań, podczas gdy dał się zaobserwować wzrost stężenia formy azotanowej(V) oraz wzrost stężenia azotanów(III), spowodowany prawdopodobnie dwuletnim stosowaniem ścieków.

6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW

6.1. Obiekt badawczy przed nawodnieniami

► Analiza średniego stężenia $N\text{-}NH_4^+$ z całego okresu analitycznego wykazała istotne różnice pomiędzy górnymi poziomami profilu glebowego (10, 30 cm) a niżej położonymi czyli od 50-100 cm.

► Analiza stężenia $N\text{-}NO_3^-$ w okresie od kwietnia do października 1996 wykazała znaczny spadek stężenia $N\text{-}NO_3^-$ w okresie od wiosny do jesieni. Stężenie $N\text{-}NO_3^-$ malało wraz z głębokością.

► Proces nitryfikacji azotu, wyrażony stosunkiem stężenia jonu azotanowego(V) do amonowego, najintensywniej zachodził w powierzchniowych warstwach profilu glebowego do 30 cm – najlepiej natlenionej warstwie gleby.

6.2. Obiekt badawczy po nawodnieniach

Rok 1997

► Najbardziej efektywnie proces doczyszczania ścieków, wyrażony w % ubytku jonu amonowego, zachodził przy pojedynczej dawce ścieków na głębokości 10 cm i wynosił 80, 92 i 92% odpowiednio w obiektach pod uprawą wierzby, rzepaku i mieszanki traw. Zastosowane ścieki w pierwszym roku badań nie podwyższyły zasadniczo średniego stężenia jonu amonowego w wodach drenarskich w stosunku do kwater kontrolnych, spełniając w ten sposób funkcję filtru doczyszczającego ścieki.

► Najwyższy ubytek azotanów(V) w przekroju całego profilu uzyskano w przypadku pola obsadzonego mieszanką traw, nieco niższy pod rzepakiem, najniższy zaś pod uprawą wierzby. Wprowadzenie ścieków do gleby spowodowało wzrost stężenia $N\text{-}NO_3^-$ w wodach drenarskich o 3-4 razy. Analiza statystyczna stężenia $N\text{-}NO_3^-$ w wodach drenarskich w zależności od uprawianej rośliny wykazała istotnie niższe jego stężenie pod uprawą rzepaku i mieszanki traw w stosunku do wierzby.

► Analiza stężenia zarówno jonu amonowego jak i azotanowego(V) jednoznacznie wskazuje, że podwójna dawka zalewowa nie powinna być zalecana w praktyce uprawowej ze względu na niższą efektywność obniżania stężenia badanych jonów, pogarszanie stosunków wodno-powietrznych gleby intensyfiku-

jące procesy redukcji gleby niekorzystnie wpływające na jej życie biologiczne i plonowanie roślin jak i większy koszt operacji zalewania gleby.

Lata 1997-1999

► Trzyletni okres nawadniania pól ściekami spowodował wyraźne podwyższenie stężenia $N\text{-}NH_4^+$: przeszło pięciokrotnie w przypadku pola pod wierzbą i prawie trzykrotnie w przypadku traw w stosunku do stężenia wyjściowego. W przypadku jonu NO_3^- nastąpiło podwyższenie stężenia analizowanego jonu pod mieszanką traw w porównaniu do uprawy wierzby. W obydwu analizowanych przypadkach stężenie jonu azotanowego(V) spadało poniżej jego stężenia w ściekach.

► Średnie stężenie jonów amonowego i azotanowego(V) na polach pod uprawą wierzby i mieszanki traw w wodach drenarskich było nieco niższe pod uprawą mieszanki traw.

► Nie stwierdzono istotnych różnic w stężeniu $N\text{-}NH_4^+$ i $N\text{-}NO_3^-$ w roztworach glebowych pomiędzy dawkami ścieków niezależnie od gatunku rośliny. Stwierdzono natomiast niewielką tendencję wzrostową ich stężenia wraz ze zwiększającym się ładunkiem ścieków.

► Średnie stężenie jonów NH_4^+, NO_3^- w wodach drenarskich wzrastało wraz ze wzrostem ładunku ścieku, ale tylko w przypadku azotanów(V) różnice te są istotne statystycznie pomiędzy obiektem kontrolnym a dawką ścieku.

► Stwierdzono, że stężenie jonu amonowego wzrastało nieznacznie wraz z głębokością, podczas gdy stężenie jonów azotanowego(V) malało.

► Uzyskane wyniki wskazują, że stężenie zarówno jonu amonowego jak i azotanowego(V) w wodach drenarskich zmniejszyło się w okresie trzyletniego stosowania ścieków.

7. WNIOSKI

Przeprowadzone w latach 1997-1999 badania na obiekcie doświadczalnym „Hajdów" dotyczące zmian stężenia różnych mineralnych form azotu pozwoliły wyciągnąć następujące wnioski:

1. Wykazano przydatność gleby organicznej i badanych roślin w procesie oczyszczania ścieków w warunkach obiektu doświadczalnego „Hajdów".
2. Czynnikami istotnie wpływającymi na przemiany związków azotowych w nawadnianej glebie są: dawka polewowa ścieków, czas i roślina.
3. Średnie stężenie $N\text{-}NH_4^+$ w profilu glebowym wskazuje, że rośliny pod względem przydatności w procesie doczyszczania ścieków można ułożyć w na-

stępujący szereg: mieszanka traw, wierzba oraz rzepak; w przypadku stężenia jonu $N\text{-}NO_3^-$ mieszanka traw, rzepak oraz wierzba.

4. Rozkład stężenia azotanów(III) zarówno w profilu glebowym jak i w wodach drenarskich miał podobny przebieg jak w przypadku azotanów(V).

5. Wykazano znacznie wyższe stężenie $N\text{-}NO_3^-$ i niższe $N\text{-}NH_4^+$ w roztworach glebowych w okresie wiosennym, co może sugerować intensyfikację procesu nitryfikacji. Z tego też powodu, należy ograniczyć dawki ścieków w okresie wiosennym zapobiegając procesowi przedostania się azotanów(V) do wód gruntowych.

6. Średnie stężenia jonów NH_4^+ i NO_3^- w wodach drenarskich wzrastały wraz ze wzrostem dawki zalewowej ścieku i różniły się istotnie w przypadku azotanów(V) pomiędzy obiektem kontrolnym a dawką dodanego ścieku.

7. Biorąc pod uwagę stężenie $N\text{-}NH_4^+$ w wodach drenarskich najwyższą przydatność w procesie bioremediacji wykazały mieszanka traw, rzepak i nieco gorszą wierzba.

8. Stężenie $N\text{-}NO_3^-$ w wodach drenarskich, w każdym z omawianych przypadków, nie przekraczało 15 g $N \cdot m^{-3}$, co odpowiada wymogom stawianym przez Unię Europejską.

9. Przeprowadzone badania wykazują, że podwójna dawka zalewowa ścieków nie powinna być stosowana w praktyce ze względu na niższą efektywność oczyszczania jak również pogorszenie stosunków wodno-powietrznych.

10. Stosowanie ścieków w pojedynczej dawce może stanowić cenne źródło azotu w uprawie roślin z przeznaczeniem do celów przemysłowych.

8. PIŚMIENNICTWO

1. **Adams M.A., Attiwill P.M.:** Nitrate reductase activity and growth response of forest species to ammonium and nitrate sources of nitrogen. Plant and Soil., 66, 373-381, 1982.
2. **Ambus P., Lowrance R.:** Comparison of denitrification in two riparian soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 55, 994-997, 1991.
3. **Andrews M.:** The partitioning of nitrate assimilation between root and shoot of higher plants. Plant, Cell and Environ., 9, 511-519, 1986.
4. **Badura L.:** Mikroorganizmy w ekosystemach glebowych – ich występowanie i funkcje. Post. Mikrobiol., 24, 153-185, 1985.
5. **Baker A.J. M., Mcgrath S. P., Sidoli C. M. D., Reeves R. D.:** The potential for heavy metal decontamination. Mining Environ. Mgt 3, 12-14, 1995.
6. **Baran S., Turski R.:** Wybrane zagadnienia z utylizacji i unieszkodliwiania odpadów, Wydawnictwo Akademii Rolniczej Lublin, 194-246, 1999.
7. **Barsdate R.J., Aleksander V.:** The nitrogen balance of Arctic tundra, Pathways, rates, and environmental implications. J. Environ. Quality, 4, 111-117, 1975.

8. **Białkowicz F.:** Oczyszczanie i utylizacja ścieków miejskich na plantacjach wierzby krzewiastej połączone z produkcją drewna opałowego. Zeszyt Problemowy PZITS Nr 672, Technika Sanitarna Wsi, Wrocław, 1995.
9. **Błażejewski R.:** Złoża trzcinowe – proste i tanie oczyszczanie ścieków. Gospodarka ściekami i odpadami w gminach, Poznań 1993.
10. **Bloom A.J., Jackson L.E., Smart D.R.:** Root growth as function of ammonium and nitrate in the root zone. Plant, Cell and Environment, 16, 199-206, 1993.
11. **Bloom A.J., Sukrapanna S.S., Warner R.L.:** Root respiration associated with ammonium and nitrate absorption and assimilation by barley. Plant Physiology, 92, 1294-1301, 1992.
12. **Boyajian G.E., Sumner R.B.:** Phytoremediation, a cost-effective cleanup solution. Chem. Waste Litigation Rep., 34, 967-974, 1997.
13. **Bramley R.G.V.,White R.E.:** The variability of nitrifying activity in field soils. Plant and Soil, 126, 203-208, 1990.
14. **Brandyk T.:** Oczyszczanie i wykorzystanie rolnicze ścieków i osadów cukrowni. Rozprawa habilitacyjna. IMUZ Falenty, 1978.
15. **Calvet R.:** La diffusion dans les systems argile-eau. Ann. Agron., 18, 4 1967.
16. **Colbourn P., Harper I.W.:** Denitrification in drained and undrained arable clay soil. J. Soil Sci., 38, 531-540, 1987.
17. **Cunningham S. D, Berti W. R., Huang J. W.:** Phytoremediation of contaminated soils. Trends Biotechnol., 13, 393-397, 1995.
18. **Cunningham S. D., Anderson T. A., Schwab A. P., Hsu F. C.:** Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. Adv. Agron., 56, 55-114, 1996.
19. **Dix M. E., Klopfernstein N. B., Zhang J.-W., Workman S. W., Kim M.-S.:** Potential use of populus for phytoremediation of environmental pollution in Riparian zones. [W,] Micropropagation, genetic engineering, and molecular biology of Populus. Klopfernstein N. B., Chun Y. W., Kim M.-S., Ahuja M.R. (red.) USDA Forest Service Gen. Tech. Rep. RM-GTR-297, 206-211, 1997.
20. **Dunbabin J. S., Bowmer K. H.:** Potential use of constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters containing metals. Sci. Total Environ., 111, 151-168, 1992.
21. **Ensley B. D., Raskin J., Salt D. E.:** Phytoremediation applications for removing heavy metal contamination from soil and water. [W,] I. Sayler i wspólaut. (red.) Plenum Press, New York, 59-64, 1997.
22. **Falkengren-Grerup, U.:** Interspecies differences in the preference of ammonium and nitrate in vascular plants. Oecologia, 102, 305-311, 1995.
23. **Fenchel T., Blackburn T.H.:** Bacteria and Mineral Cycling, Academic Press, London, Chapter 5, 1997.
24. **Fotyma M., Mercik S., Faber A.:** Chemiczne podstawy żyzności gleb i nawożenia, PWRiL, Warszawa, 1987.
25. **Gijsman A.J.:** Nitrogen nutrition of Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii)* on strongly acid sandy soil. I. Growth, nutrient uptake, and ionic balance. Plant and Soil, 126, 53-61, 1990.

26. **Gołębiowska J.:** Mikrobiologia rolnicza. PWRiL, Warszawa, 1986.
27. **Granli T., Bøckman O.:** Nitrous oxide from agriculture. Norw. J. Agricul. Sci. Suppl., 12, 1994.
28. **Gutschick V.P.:** Evolved strategies in nitrogen acquisition by plants. American Naturalist, 118, 607-637, 1981.
29. **Haynes R.J., Goh K.M.:** Ammonium and nitrate nutrition of plants. Biological Reviews, 53, 465-510, 1978.
30. **Hedley M.J., Nye P.H., White, R.E.:** Plant-induced changes in the rhizosphere of rape (brassica napus var. Emerald) seedlings. II. Origin of the pH change. New Phytologist, 91, 31-44, 1982a.
31. **Hoff T., Stummann B.M., Henningsen K.W.:** Structure, function and regulation of nitrate reductase in higher plants. Physiologia Plantarum, 84, 616-624, 1992.
32. **Johnson N.M.:** Mineral equilibrium in ecosystem geochemistry. Ecology, 52, 529-531, 1971.
33. **Kadlec R.H.:** Nutrient dynamics in wetlands, in aquatic plant for water treatment and resource recover. K.R. Reddy & W.H. Smith, Magnolia Publishing, Inc., Orlando, Florida, 1987.
34. **Kalisz L.:** Wykorzystanie roślin korzeniowych do oczyszczania ścieków. Gospodarka ściekami i odpadami w gminach, Poznań, 1993.
35. **Kim D.Y, Burger J.A.:** Nitrogen transformations and soil processes in a wastewater-irrigated, mature Appalachian hardwood forest. Forest Ecology and Management, 90 1-11, 1997.
36. **Kondzielski I., Buczkowski R., Szymański T.:** Biologiczne metody remediacji wód i gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Ekologia i Technika, 5/6, 23-27, 1996.
37. **Kowalik P.J., Lewis S.:** Złoża trzcinowe i wiklinowe jako czyszczalnie odcieków z wysypisk. Konferencja naukowa nt. „Oczyszczalnie hydrobotaniczne", Gdańsk, 1995.
38. **Kowalik P.J., Obarska-Pempkowiak H.:** Oczyszczalnie hydrofitowe w Polsce. W, Wawrentowicz D. (Ed.), Oczyszczanie ścieków – nowe trendy, modernizacja istniejących oczyszczalni i gospodarka osadowa, Białystok, 1997.
39. **Lee J.A. Stewart G.R.:** Ecological aspects of nitrogen assimilation. Advances in Botanical Research, 6, 1-43, 1978.
40. **Łoginow W.:** Wpływ usuwania materii organicznej z gleby na dyfuzję azotanu amonu. Roczn. Glebozn., 37, 63-68, 1986.
41. **Middleton K.R. Smith G.S.:** A comparison of ammoniacal and nitrate nutrition of perennial ryegrass through a thermodynamic model. Plant and Soil, 53, 487-504, 1979.
42. **Monnett G.T, Reneau R.B., Hagedorn C.Jr.:** Evaluation of spray irrigation for on-site wastewater treatment and disposal on marginal soils. Water Environment Research, 68(1), 11-18, 1996.
43. **Myśków W.:** Udział drobnoustrojów w przemianach związków azotowych w glebie w zależności od niektórych czynników środowiskowych. Mikrobiologiczne przemiany związków azotowych w glebie w różnych warunkach ekologicznych. Puławy, 1981.
44. **Nadelhoffer K.J., Aber J.D., Melillo J.M.:** Seasonal patterns of ammonium and nitrate uptake in ine temperature forest ecosystems. Plant and Soil, 80, 321-335, 1984.
45. **Nye P.H.:** Changes of pH across the rhizosphere induced by roots. Plant and Soil, 61, 7-26, 1981.

46. **Oaks A.:** A re-evaluation of nitrogen assimilation in roots. BioScience, 42, 103-111, 1992.
47. **Oaks A.:** Primary nitrogen assimilation in higher plants and its regulation. Canadian Journal of Botany, 72, 739-750, 1994.
48. **Obarska-Pempkowiak H.:** Seasonal variations in the efficiency of nutrient removal from domestic effluent in a quasi-natural field of reed (Phragmites communis). W, Etnier C. & Guaterstarm B. (Eds.), Ecological Engineering for Wastewater Treatment, Bakskogen, Szwecja, 239-247, 1991.
49. **Paul E.A., Clark F.E.:** Mikrobiologia i biochemia gleb. Wyd. UMCS, Lublin, 2000.
50. **Perttu K.L., Kowalik P.J.:** Salix vegetation filters for purification of waters and soils. Biomass and Bioenergy, 12, 9-19, 1997.
51. **Pritchett W.L. and Fisher R.F.:** Properties and Management of Forest Soils, 2nd edn. John Wiley, New York 1987.
52. **Punshon T., Dickinson N M.:** Acclimation of Salix to metal stress. New Phytol. 137, 303-314, 1997.
53. Raport końcowy PBZ 31-03: Sprawozdanie merytoryczne z realizacji projektu badawczego zamawianego. Opracowanie zintegrowanego systemu oczyszczania ścieków miejskich połączonego z nawadnianiem upraw przemysłowych. Red., Filipek T., Lublin, 1998.
54. **Raven J.A., Wollenweber B., Handley L.L.:** A comparison of ammonium and nitrate as nitrogen sources for photolithotrophs. New Phytologist, 121, 19-32, 1992.
55. **Reed S.C., Brown D.:** Constructed wetland design – The first generation, Research Journal of the WEF, 64(6), 776-781, 1992.
56. **Richardson C.J., Davies J.A.:** Natural and artificial wetland systems, Ecological opportunities and limitations, in aquatic plants for water treatment and resource recovery. K.R. Reddy & W.H. Smith, Magnolia Publishing, Inc., Orlando, Florida, 1987.
57. **Robertson G.P., Vitousek P.M., Matson P.A., Tiedje J.M.:** Denitrification in a clear cut Loblolly pine plantation in the south-eastern US. Plant Soil, 97, 119-129, 1987.
58. **Robertson G.P.:** Nitrification in forested ecosystems. Philosophical Transac-tions of the Royal Society of London, 296B, 445-457, 1982.
59. **Robertson L.A., Kuenen J.G.:** Physiological an ecological aspects of aerobic denitrification a link with heterotrophic nitrification. In, Denitrification in soil and sediment (Eds N.P. Revsbech, J. Sorensen). Plenum Press, New York, 91-104, 1990.
60. **Robertson L.A., Kuenen J.G.:** Physiology of nitrifying and denitrifying bacteria. In, Microbial production and consumption of greenhouse gases, methane, nitrogen oxides, and halomethanes. (Eds J.E. Rogers, W.B. Whitman). American Society for Microbiology, Washington D.C., 189-235, 1991.
61. **Rosswall T.:** Microbiological regulation of the biogeochemical nitrogen cycle. Plant and Soil, 67, 15-34, 1982.
62. **Ryden J.C.:** Denitrification loss from grassland in the field receiving different rates of nitrogen as ammonium nirtate. J.Soil Sci., 34, 355-365, 1983.

63. **Salt D. E., Blaylock M., Kumar N. P. B. A., Dushenkov V., Ensley B. D., Chet I., Raskin I.:** Phytoremediation, a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. Bio/Technology, 13, 468-474, 1995.
64. **Samson M.I., Buresh R.J., De Datta S.K.:** Evolution and soil entrapment of nitrogen gases formed by denitrification in flooded soil. Soil Sci. Plant Nutr., 36, 299-307, 1990.
65. **Shear C. B., H.L. Crane and Myers A.T.:** Nutrient-element balance, A fundamental concept in plant nutrition. Proceedings of the American Society for Horticultural Science, 47, 239-248, 1946.
66. **Tiedje J.M.:** Use of nitrogen-13 and nitrogen-15 in studies on the dissimilatory fate of nitrate. In, Genetic engineering of symbiotic nitrogen fixation and conservation of fixed nitrogen (Eds J.M Lyons et al.). Plenum Press, New York, 481-497, 1981.
67. U.S. Environmental Protection Agency, Office of research and development, design manual, constructed wetlands and aquatic plant systems for municipal wastewater treatment. EPA/625/1-88/022, 1988.
68. **Vinther F.P.:** Total denitrification and the ratio between N_2O and N_2 during the growth of spring barley. Plant Soil, 76, 227-232, 1984.
69. **Virginia R.A Jarrell W.M.:** Soil properties in a mesquite-dominated Sonoran desert ecosystem. Soil Science Society of America Journal, 47,138-144, 1983.
70. **Vitousek P.M., Reiners W.A.:** Ecosystem succession and nutrient retention, A hypothesis. BioScience, 25, 376-381, 1975.
71. Water Pollution Control Federation, Manual of practices FD-16, Natural systems for wastewater treatment, 1990.
72. **Weselaar R.:** Soil organic nitrogen mineralization as affected by low soil water potentials. Plant and Soil, 29, 9-17, 1968.
73. **Włodarczyk T.:** Emisja i absorpcja N_2O na tle emisji CO_2 w glebach brunatnych w zróżnicowanych warunkach oksydoredukcyjnych. Acta Agrophysica, 28, 2000.
74. **Wojciechowski K.:** Ocena jakości biologicznego oczyszczania ścieków na oczyszczalniach korzeniowych, Praca naukowo-dydaktyczna W. S. Inż., Zielona Góra, 1995.
75. **Wójcik M.:** Fitoremediacja – Sposób oczyszczania środowiska. Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych, 49(1-2), 135-147, 2000.
76. **Woods L.E., Cole C.V., Elliott E.T., Anderson R.V., Coleman D.C.:** Nitrogen transformation in soil as affected by bacteria-micro-faunal interactions. Soil Biol. Biochem., 14, 1982.
77. **Zumft W.G., Kroneck P.M.H.:** Metabolism of nitrous oxide. In, Denitrification in soil and sediment (Eds N.P. Revsbech and J. Sorensen). Plenum Press, New York, 37-55, 1990.

9. STRESZCZENIE

Celem pracy było zbadanie przemian mineralnych form azotu w glebach nawadnianych ściekami miejskimi oraz sprawdzenie możliwości wykorzystania gleby organicznej oraz roślin do oczyszczania ścieków. Prace prowadzono na glebach torfowo-murszowych i mineralno-murszowych pod uprawą wierzby, rzepaku i mieszanki traw nawadnianych oczyszczonymi ściekami z oczyszczalni „Hajdów" w Lublinie. W pracy przedstawiono wyniki badań polowych, wykazując wpływ nawadniania pól oczyszczonymi ściekami na stężenie mineralnych form azotu w roztworach glebowych na różnych głębokościach (10, 30, 50, 70, 100 cm) profilu glebowego. Stężenie azotu w wodach drenarskich wzrastało wraz ze zwiększającą się dawką ścieków.

Wykazano przydatność gleby organicznej i roślin w procesie oczyszczania ścieków w warunkach obiektu doświadczalnego „Hajdów".

Czynnikami istotnie wpływającymi na przemiany związków azotowych w nawadnianej glebie są: dawka polewowa ścieków, czas i roślina.

Biorąc pod uwagę stężenie $N\text{-}NH_4^+$ w wodach drenarskich najwyższą przydatność w procesie bioremediacji wykazały mieszanka traw, rzepak i nieco gorszą wierzba.

Stężenie $N\text{-}NO_3^-$ w wodach drenarskich, w każdym z omawianych przypadków, nie przekraczało 15 g $N \cdot m^{-3}$, co odpowiada wymogom stawianym przez Unię Europejską.

Stwierdzono ponadto wyższe stężenie $N\text{-}NO_3^-$ i niższe $N\text{-}NH_4^+$ występujące w okresie wiosennym (intensyfikacja procesu nitryfikacji). Dlatego należy ograniczyć dawki ścieków w okresie wiosennym zapobiegając procesowi przedostawania się azotanów(V) do wód gruntowych.

Przeprowadzone badania wykazują, że podwójna dawka zalewowa ścieków nie powinna być stosowana w praktyce ze względu na niższą efektywność oczyszczania jak również pogorszenie stosunków wodno-powietrznych.

Stosowanie ścieków w pojedynczej dawce może stanowić cenne źródło azotu w uprawie roślin z przeznaczeniem do celów przemysłowych.

Część pracy wykonano w ramach projektu badawczego zamawianego PBZ 31-03.

Słowa kluczowe: mineralne formy azotu, nawadnianie, oczyszczalnia hydrobotaniczna

10. SUMMARY

NITROGEN TRANSFORMATION IN SOIL IRRIGATED WITH PURIFIED WASTEWATER

The aim of the present work was to investigate the mineral forms of nitrogen transformation in soil irrigated with communal wastewaters and estimation of a possibility of using organic soil and different plants for wastewater cleaning. The field experiments were performed on peat-moorsh and mineral-moorsh soils under willow, rape and grass-mixture crops, irrigated with 2nd stage purified wastewaters from "Hajdow" treatment plant in Lublin.

The results showed marked effects of wastewater irrigation on the concentration of mineral forms of nitrogen in soil solution taken from various depths (10, 30, 50, 70, 100 cm) of the soil profile. Limiting values of selected contamination indexes and of soil aeration status were established. The soil was proved to behave as a biological filter for the introduced contaminants.

Nitrogen concentration in drainage waters increased with increasing wastewaters dose.

Higher concentration of $N\text{-}NO_3^-$ and lower concentration of $N\text{-}NH_4^+$ were observed in the spring season (intensification of the process of nitrification). Therefore, in spring, the dosage of wastewater should be limited to prevent nitrates (V) against entering ground waters.

In terms of suitability for $N\text{-}NH_4^+$ wastewaters purification, plants can be arranged in the following order: grasses, willow, and rape; in the case of the $N\text{-}NO_3^-$ ion concentration, the corresponding plant order will be as follows: grasses, rape, and willow.

In each of the cases under discussion, the concentration of $N\text{-}NO_3^-$ in the drainage waters did not exceed 15 g N m^{-3}, which meets the requirements of the European Union.

Application of wastewater in single irrigation dose may constitute a valuable source of nitrogen in the cultivation of plants for industrial purposes.

Part of this work was performed under the Grant PBZ 31-03.

Keywords: mineral forms of nitrogen, irrigation, hydro-botanical wastewater treatment

Adresy autorów:
Urszula Kotowska,
Teresa Włodarczyk
Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN
ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27
tel. (0-81)7445061, fax (0-81)7445067
e-mail: ukot@ipan.lublin.pl,
teresa@ipan.lublin.pl