

ANITA JAKUBASZEK^{*}, MAGDALENA WOJCIECH^{}**

**ANALIZA STATYSTYCZNA ZAWARTOŚCI
AZOTU OGÓLNEGO W ZŁOŻU OCZYSZCZALNI
HYDROFITOWEJ W MAŁYSZYNIE**

Streszczenie

Usuwanie związków azotu w oczyszczalniach hydrofitowych uzależnione jest od wielu czynników fizyczno-chemicznych i biochemicznych oraz warunków środowiskowych. W artykule przedstawiono opracowanie statystyczne zawartości azotu ogólnego w złożu hydrofitowym oczyszczalni. Wyniki badań materiału filtracyjnego wykazały, że największą zawartością azotu charakteryzowała się powierzchniowa warstwa gruntu do 20 cm głębokości. Kumulacja azotu ogólnego malała wraz z penetracją w głąb złoża oraz w kierunku odpływu ścieków z oczyszczalni.

Słowa kluczowe: oczyszczanie ścieków, oczyszczalnie hydrofitowe

WPROWADZENIE

Oczyszczalnie hydrofitowe są odwzorowaniem procesów zachodzących w naturalnych ekosystemach bagiennych. Oczyszczanie ścieków w tych systemach odbywa się w wyniku intensyfikacji procesów mechanicznych, chemicznych i biologicznych, zachodzących w naturalnym środowisku gruntowo-roślinno-wodnym. W systemach hydrofitowych uzyskuje się wysoką skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych zawartych w ściekach, natomiast efektywność usuwania związków azotu jest znacznie niższa.

* Uniwersytet Zielonogórski; Instytut Inżynierii Środowiska; Zakład Technologii Wody, Ścieków i Odpadów

** Uniwersytet Zielonogórski; Wydział Matematyki, Informatyki i Ekonometrii; Zakład Statystyki Matematycznej i Ekonometrii

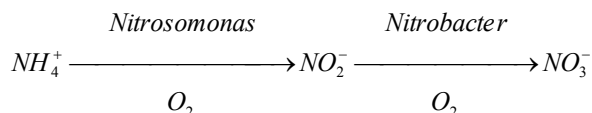
PRZEMIANY ZWIĄZKÓW AZOTU W SYSTEMACH BAGIENNYCH

Procesy prowadzące do usuwania azotu z systemu, to amonifikacja, nitryfikacja i denitryfikacja oraz uwalnianie amoniaku do atmosfery. Natomiast procesy prowadzące do zatrzymania azotu w systemie, to kumulacja w biomase i procesy sorpcyjne w złożu makrofitowym [Kowalik i in. 1997].

Azot doprowadzany ze ściekami bytowo-gospodarczymi do oczyszczalni występuje w formie organicznej i nieorganicznej. Część azotu organicznego jest usuwana ze ścieków z zawiesiną w procesie mechanicznego oczyszczania ścieków. Jednak większa część azotu organicznego ulega amonifikacji i przechodzi do ścieków jako jon amonowy (NH_4^+).

Najważniejszym mechanizmem odpowiedzialnym za usuwanie azotu z systemów hydrofitowych są procesy nitryfikacji i denitryfikacji.

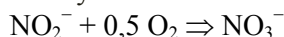
Biologiczna nitryfikacja jest procesem dwufazowym, w którym azot amonowy jest utleniany do azotynów i dalej do azotanów zgodnie z przedstawionym schematem:



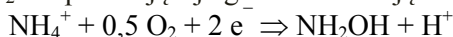
Pierwszy etap zachodzi w obecności bakterii z gatunku *Nitrosomonas*, dla których źródłem energii jest reakcja utleniania azotu amonowego do azotynów:



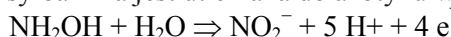
W drugim etapie nitryfikacji uczestniczą bakterie z grupy *Nitrobacter*, które pobierają potrzebną energię z azotynów:



Z danych literaturowych wynika, że utlenianie amoniaku do azotynów przebiega w dwóch etapach [2, 3, 4]. Najpierw amoniak jest przekształcany do hydroksyloaminy – NH_2OH powstającej zgodnie z reakcją:

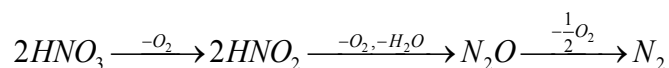


Następnie hydroksyloamina jest utleniana do azotynu według reakcji:



Wydajność procesu nitryfikacji zależy od temperatury, pH, zasadowości, obecności nieorganicznego źródła węgla oraz od stężenia tlenu. Optymalna temperatura, w której bakterie nitryfikacyjne osiągają najintensywniejszy rozwój wynosi od 25°C do 30°C. Istotny wpływ na nitryfikację wywiera również pH środowiska, którego wartości optymalne dla procesu nitryfikacji mieszczą się w granicach 7,2÷9,0. Na utlenienie 1 mola azotu amonowego zużywane są dwa mole tlenu, co w przeliczeniu na 1 mg NH_4^+ daje wartość 4,57 mg O_2 . Jeśli uwzględnimy proces biosyntezy, wówczas zapotrzebowanie na tlen wyniesie około 4,2 mg $\text{O}_2/\text{mg NH}_4^+$.

Denitryfikacja jest procesem redukcji azotanów lub azotynów do produktów gazowych. Proces ten wymaga warunków beztlenowych lub anoksycznych. Ogólny schemat denitryfikacji opisuje równanie [Randall i in. 1992, Sadecka 2010]:



Przebieg procesu denitryfikacji jest uwarunkowany obecnością utlenionych form azotu i związków węgla. Obecność jonów NO_3^- jest uzależniona tym samym od procesu nityfikacji. Na szybkość denitryfikacji ma wpływ również prędkość migracji jonów NO_3^- z mikrostref tlenowych do beztlenowych. Związki węgla natomiast w tych ekosystemach mogą pochodzić z substancji organicznej zawartej w ściekach lub ze szczątków roślinnych i organizmów obecnych w systemie i ulegających rozkładowi.

Oprócz wymaganej dostępności źródła węgla, na prawidłowy przebieg procesu denitryfikacji wpływają również takie czynniki jak temperatura, odczyn pH i stężenie tlenu rozpuszczonego w środowisku. Optymalną dla prawidłowego przebiegu procesu jest temperatura 20°C . Wzrost temperatury nie powoduje przyspieszenia procesu, a obniżanie temperatury spowalnia proces. Optymalny zakres odczynu pH dla prawidłowego przebiegu procesu denitryfikacji wynosi 6,5-7,5. Jeśli odczyn pH maleje poniżej wartości 6,0 lub wzrasta powyżej 8,0, to proces denitryfikacji ulega szybkiemu zahamowaniu. Dla prawidłowego przebiegu procesu denitryfikacji konieczne jest również odpowiednio niskie stężenie tlenu w środowisku, które nie powinno przekraczać $0,5\text{g O}_2/\text{m}^3$ [Bernacka i in. 1992].

Procesem powodującym czasowe zatrzymanie azotu w ekosystemie hydrofitowym jest jego akumulacja w biomase oraz procesy sorpcji w podłożu. Zdolność roślin do zatrzymywania azotu jest ograniczona przez szybkość ich wzrostu oraz przez zawartość tych związków w tkance roślin.

Rośliny pobierają azot z podłoża przede wszystkim w postaci jonów amonowych i azotanowych. O intensywności pobierania NH_4^+ i NO_3^- decyduje ich stężenie w glebie oraz pH środowiska. Intensywność pobierania azotanów zwiększa się w miarę zakwaszania środowiska, natomiast jony amonowe są pobierane szybciej z roztworu o odczynie alkalicznym [Kubik-Dobosz i in. 1994].

OBIEKT BADAŃ

Badania prowadzono w oczyszczalni hydrofitowej zlokalizowanej na terenie województwa lubuskiego w miejscowości Małyszyn. Obiekt został zaprojektowany na 1300 MR i oddany do eksploatacji w kwietniu 1993 roku. Oczyszczalnia pracuje w systemie z poziomym, podpowierzchniowym przepływem ście-

ków. Powierzchnia stawu korzeniowego wynosi 3800 m² i jest obsadzona trzciną pospolitą.

Ścieki po mechanicznym oczyszczeniu w 3-komorowym osadniku poziomym przepływają do studni rozprowadzającej, zlokalizowanej tuż przed złożem. Następnie już w filtrze gruntowym rozprowadzane są za pomocą perforowanego przewodu równomiernie na całej szerokości złoża. Staw korzeniowy uformowany jest w kształcie prostokąta o szerokości 40 m i długości 95 m. Średnia głębokość poletka hydrofitowego wynosi 1,60 m, a minimalna 1,20 m. Po przepłynięciu przez poletko hydrofitowe trafiają do rurociągu zbierającego, następnie do studzienki zbiorczej, i rowem melioracyjnym odprowadzane są do stawów stabilizacyjnych i odbiornika.

4. POBÓR PRÓBEK I METODYKA BADAŃ

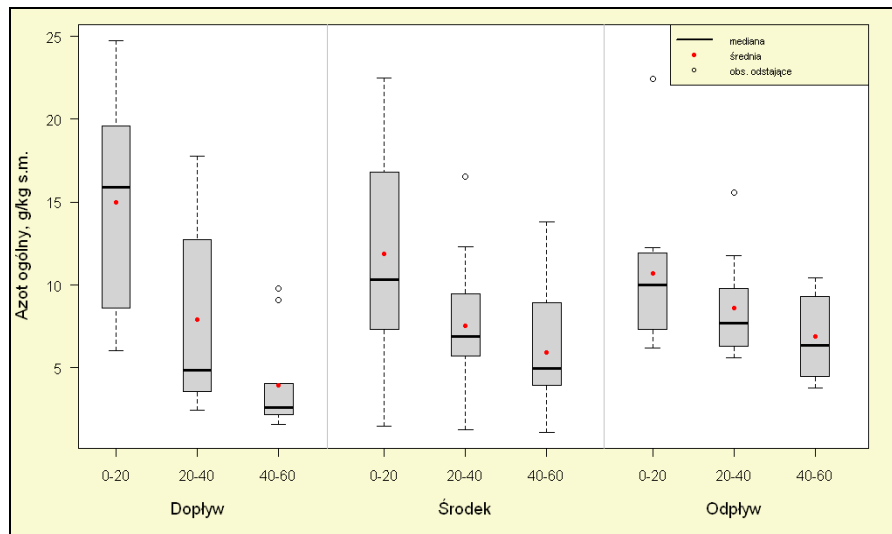
Materiał badawczy pobierano w okresie od czerwca 2005 r. do lipca 2006 r. Wycinki złoża pobierano na początku, w środku oraz w końcowej części stawu korzeniowego. Próbkę gruntu pobierano z trzech głębokości: do 20 cm, 20-40 cm i 40-60 cm. Pobór próbek przeprowadzono zgodnie z PN-R-04031. W każdej z wytypowanych powierzchni pobrano 4 próbki pierwotne, które następnie połączono tworząc jedną próbkę ogólną. W celu przygotowania próbki laboratoryjnej próbkę ogólną wymieszano, usunięto cząstki roślinne i wysuszono do stanu powietrznie suchego. Następnie, w celu ujednoczenia granulacji, rozdrobniono ją w moździerz i przesiano przez sito o średnicy oczka 2 mm.

Azot ogólny Kjeldahla w próbkach gruntu oznaczono metodą miareczkową, miareczkując destylat mianowanym roztworem zasady sodowej (po mineralizacji materiału glebowego w środowisku kwasu siarkowego przy użyciu mineralizatora mikrofalowego typu Ertec-Magnum II oraz po destylacji amoniaku w środowisku silnie alkalicznym w aparacie Vapodest 30 firmy C. Gerhardt).

5. WYNIKI BADAŃ

Rozkład zawartości azotu w złożu oraz podstawowe wartości statystyk opisowych w zależności od miejsca i głębokości ich poboru przedstawiono za pomocą wykresów pudełkowych (rys. 1).

Największe zmiany ilości azotu ogólnego w czasie okresu badawczego wystąpiły w warstwie powierzchniowej 0-20 cm, szczególnie w próbkach złoża pobranych na dopływie ścieków do oczyszczalni. Porównując wartości średnich arytmetycznych zawartości azotu można zauważyć, że niezależnie od miejsca poboru próbek wartości te różnią się na każdej z głębokości, a średnia zawartość azotu w złożu zmniejsza się wraz z głębokością.



Rys. 1. Zawartość azotu ogólnego w złożu
Fig. 1. Content of total nitrogen in the soil

W celu stwierdzenia, czy te różnice są statystycznie istotne wykonano analizę porównawczą dla wartości średnich w badanych próbkach za pomocą testu analizy wariancji ANOVA [Koronacki i Mielniczuk 2001]. Wykonano dwuczynnikową analizę wariancji dla zrandomizowanego planu blokowego według poniższego modelu statystycznego, gdzie jako czynnik A przyjęto miejsce poboru próbek złoża (dopływ, środek, odpływ) natomiast jako drugi czynnik B przyjęto głębokość ich poboru (0-20, 20-40 i 40-60 cm):

$$Y_{ijb} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \rho_b + \varepsilon_{ijb}, \text{ gdzie } i = 1, 2, 3 \quad j = 1, 2, 3 \quad b = 1, 2, \dots, 10$$

gdzie:

Y_{ijb} – zawartość azotu w złożu na i -tym poziomie czynnika A oraz j -tym poziomie czynnika B w b -tym bloku,

μ – średnia zawartość azotu w złożu oczyszczalni,

α_i – efekt i -tego poziomu czynnika A, gdzie: $\sum_{i=1}^3 \alpha_i = 0$,

β_j – efekt j -tego poziomu czynnika B, gdzie: $\sum_{j=1}^3 \beta_j = 0$,

ρ_b – efekt b -tego bloku, gdzie: $\sum_{b=1}^{10} \rho_b = 0$

$(\alpha\beta)_{ij}$ – interakcja między i-tym poziomem czynnika A i j-tym poziomem czynnika B, gdzie $\sum_{i=1}^3 (\alpha\beta)_{ij} = 0$ oraz $\sum_{j=1}^3 (\alpha\beta)_{ij} = 0$

ε_{ijb} – niezależne zmienne losowe o rozkładzie normalnym $N(0, \sigma^2)$.

W oparciu o test F-Snedecora analizy wariancji przeprowadzono weryfikację hipotez orzekających o braku wpływu zmian poziomów czynnika A, czynnika B oraz ich interakcji na przeciętną zawartość azotu w złożu wobec alternatyw będących zaprzeczeniem tych hipotez:

$$H_{0A} : \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0 \quad \text{wobec} \quad H_{1A} : \exists_i \alpha_i \neq 0,$$

$$H_{0B} : \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0 \quad \text{wobec} \quad H_{1B} : \exists_j \beta_j \neq 0,$$

$$H_{0AB} : \forall_{i,j} (\alpha\beta)_{ij} = 0 \quad \text{wobec} \quad H_{1AB} : \exists_{i,j} (\alpha\beta)_{ij} \neq 0.$$

Przyjęto, że wartość $p < 0,01$ wskazuje na statystycznie wysoce istotną różnicę w przeciętnej zawartości azotu w badanych próbkach. Przed przystąpieniem do analizy wariancji wykazano za pomocą testu Shapiro-Wilka brak podstaw na poziomie istotności $\alpha=0,01$ do odrzucenia założenia o zgodność rozkładu reszt przyjętego modelu z rozkładem normalnym ($W = 0,973$, wartość $p = 0,08843$). Analiza wariancji potwierdziła, że miejsce poboru próbek złoża nie różnicowało istotnie średniej zawartości azotu ogólnego w złożu oczyszczalni ($F = 0,215$, wartość $p = 0,807$) (tabela 1). Natomiast bardzo znaczący wpływ na średnią zawartość azotu ogólnego w pobranych próbkach gruntu miała głębokość ich pobierania ($F = 39,835$, wartość $p = 2,247 \cdot 10^{-12}$). Wpływ interakcji między głębokością i miejscem poboru próbek na zawartość azotu został również uznany za wysoce istotny ($F = 3,849$, wartość $p = 0,0069$).

Tabela 1. Wyniki analizy wariancji ANOVA

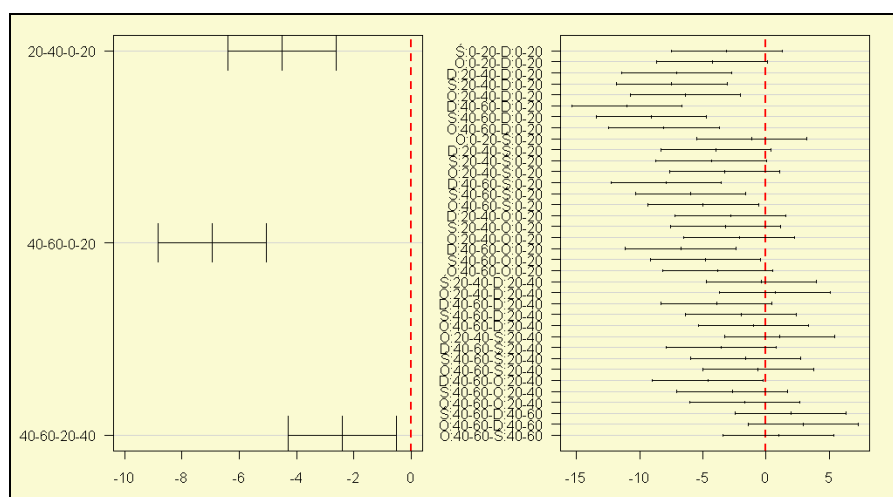
Table 1. The results of analysis of variance ANOVA

Źródło zmienności azotu ogólnego	Suma kwadratów odchyłeń	Liczba stopni swobody	Średnia kwadratów odchyłeń	Wartość statystyki F	Wartość p
Czynnik A (miejsce poboru próbek)	4,01	2	2,01	0,21	0,807093
Czynnik B (głębokość poboru próbek)	743,60	2	371,80	39,84	$2,247 \cdot 10^{-12}$ xx
Interakcja AB	143,70	4	35,92	3,85	0,006856 xx
Błąd	672,00	72	9,33	-	-

xx zależność wysoce istotna ($p < 0,01$), very important dependence ($p < 0,01$)

Celem oceny, które z poziomów rozpatrywanych czynników istotnie różnicują zawartość azotu w złożu przeprowadzono metodą Tukeya testy wielokrotnych porównań różnic między parami średnich zawartości azotu dla poszczególnych poziomów czynnika B oraz interakcji czynników A i B (rys. 2).

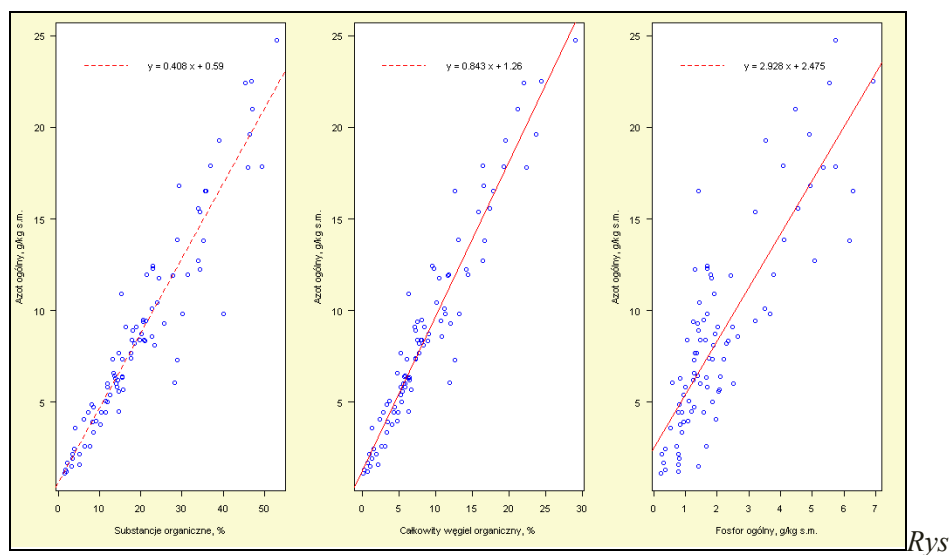
Analiza ta wykazała, że statystycznie istotne różnice ($p < 0,05$) pomiędzy średnią zawartością azotu ogólnego w próbkach złożu wystąpiły dla każdej z par głębokości: 0-20 i 20-40; 0-20 i 40-60; 20-40 i 40-60 cm (najmniejsza istotna różnica wynosiła $NIR_B = 1,89$ gN/kg s.m.). Przy czym najwyższa bezwzględna różnica w pomiarach między średnimi wystąpiła dla azotu zawartego w próbkach pobranych z głębokości 0-20 cm i 40-60 cm i wynosiła 6,935 g/kg s.m. Dodatkowo biorąc pod uwagę miejsce poboru próbek test wskazał, że najbardziej istotna różnica w zawartości azotu dla tych głębokości wystąpiła w początkowej części złożu (bezwzględna różnica wynosiła 11,02 g/kg s.m. podczas gdy $NIR_{A \cdot B} = 3,27$ gN/kg s.m.). Duże i statystycznie istotne różnice w średnich pomiarach zawartości azotu zaobserwowano również na dopływie w warstwie 0-20 cm, a jego kumulacją na środku oraz na końcu poletka w warstwie 40-60 (bezwzględne różnice wynosiły odpowiednio: 9,077; 8,091 g/kg s.m.). Statystycznie istotne różnice w średniej zawartości azotu w złożu wystąpiły również na dopływie w warstwie 0-20 cm a jego kumulacją w kolejnej warstwie 20-40 cm, w każdym miejscu pomiaru (dopływ, środek i odpływ).



Rys. 2. Wykresy 95% przedziałów ufności dla różnic w średnich poziomach zawartości azotu ogólnego (D – dopływ, Ś – środek, O - odpływ)

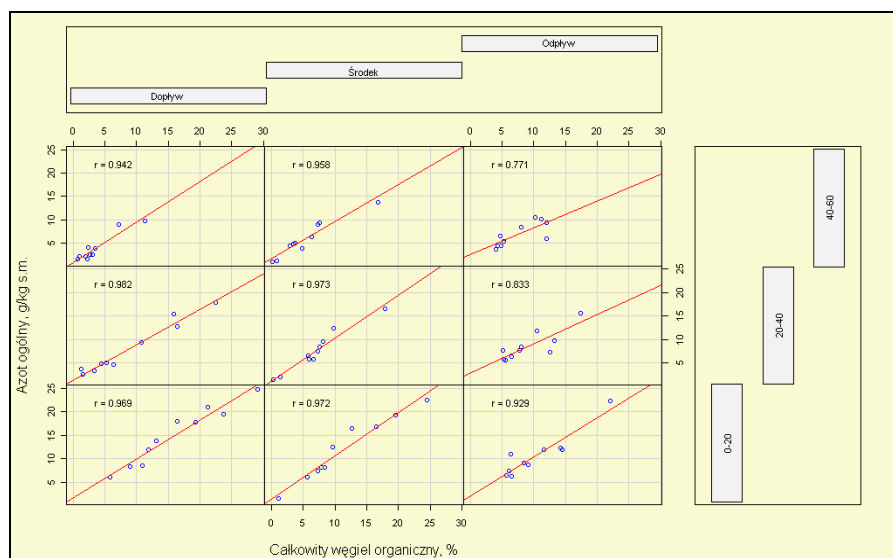
Fig. 2. Charts 95% confidence intervals for the differences in average levels of total nitrogen content (D – inflow, Ś – middle, O - outflow)

W analizie próbek złoża hydrofitowego badano również zależność między azotem ogólnym a m.in. ilością w złożu substancji organicznej, całkowitego węgla organicznego oraz fosforu ogólnego. W celu ilościowej oceny siły zależności wyznaczono dla każdej pary zmiennych współczynniki korelacji. Wcześniej na podstawie testu Shapiro-Wilka wykazano brak zgodności każdej zmiennej z rozkładem normalnym dla $\alpha = 0,01$. W związku z tym w analizie współzależności wyznaczono współczynnik korelacji Spearmana (r_s) oraz wartość p z testu korelacyjnego rang Spearmana. Przeprowadzone analizy wykazały najsilniejszą dodatnią korelację monotoniczną między azotem ogólnym a substancją organiczną ($r_s=0,949$, $p<2,2*10^{-16}$) oraz całkowitym węglem organicznym ($r_s=0,948$, $p<2,2*10^{-16}$). W ścisłym związku monotonicznym była również zawartość azotu ogólnego i fosforu ogólnego w złożu oczyszczalni. Zależność ta została potwierdzona współczynnikiem korelacji wynoszącym $r_s = 0,80$ i $p<2,2*10^{-16}$.



Rys

3. Proste regresji dla par zmiennych w złożu
 Fig. 3. Sample regression line for pairs of variables in the soil



Rys. 4. Zależność między zawartością azotu ogólnego a węgla organicznego na poszczególnych głębokościach złoża z uwzględnieniem miejsca poboru próbki

Fig. 4. The relationship between the content of total nitrogen and organic carbon at different depths of the soil, taking into account sampling

Dodatkowo z wykresów korelacyjnych dla par zmiennych (rys. 3) można postulować ich liniową zależność. Z równania prostej regresji (najmniejszych kwadratów) wnioskujemy, że wzrost zawartości węgla organicznego w złożu o 1%, spowoduje wzrost ilości azotu ogólnego średnio o 0,84 g/kg s.m. (współczynnik determinacji modelu $R^2=0,92$). Natomiast wyższego wzrostu azotu w złożu, średnio o 2,928 g/kg s.m., można oczekiwać przy wzroście w złożu zawartości fosforu ogólnego o jeden gram z kg suchej masy (przy współczynniku determinacji $R^2=0,71$).

Wykonano również oceny współzależności między zawartością azotu a całkowitym węglem organicznym z uwzględnieniem zarówno miejsca, jak i głębokości poboru tych próbek w złożu. Wyniki analizy przedstawione zostały na rysunku 4, wraz z wyznaczonymi współczynnikami korelacji Pearsona (r). Przeprowadzone analizy korelacyjne pomiędzy azotem ogólnym w złożu a całkowitym węglem organicznym wykazały bardzo silne zależności liniowe na wszystkich poziomach głębokości w początkowej i środkowej części polećka oraz w warstwie powierzchniowej na końcu oczyszczalni. Natomiast na głębokościach 20-40 cm i 40-60 cm zależności te były słabsze.

WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski końcowe:

- Powierzchniowa warstwa gruntu oczyszczalni hydrofitowej do 20 cm głębokości charakteryzuje się największą kumulacją azotu ogólnego,
- Zawartość azotu w złożu maleje wraz ze wzrostem głębokości,
- Penetracja azotu w głąb poletka wzrasta w kierunku odpływu ścieków z oczyszczalni,
- Analiza wariancji wykazała, że na zawartość azotu ogólnego w pobranych próbkach gruntu bardzo znaczący wpływ miała głębokość ich pobierania.

LITERATURA

1. KOWALIK P., OBARSKA-PEMPKOWIAK H., GAJEWSKA M., *Usuwanie związków azotowych w oczyszczalniach hydrofitowych w Polsce*, VII Ogólnopolskie Seminarium nt. Eksploatacja Oczyszczalni Ścieków, Sielcia k/Kielc, 1997
2. SCHLEGEL H., *Mikrobiologia ogólna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2004
3. KLIMIUK E., ŁEBKOWSKA M., *Biotechnologia w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2008
4. SADECKA Z., *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków*, Wydawnictwo Seidel Przywecki Sp. z o.o., Warszawa, 2010
5. RANDALL C., BARNARD J., STENSEL D., *Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal*, Technomic Publishing Co.Inc. 5, Lancaster-Basel, 1992
6. BERNACKA J., KURBIEL J., PAWŁOWSKA L., *Usuwanie związków biogennych ze ścieków miejskich, podstawy teoretyczne, stan badań, zastosowania w kraju*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, 1992
7. KUBIK-DOBOSZ G., KŁOBUS G., BURZYŃSKI M., *Praktikum z Fizjologii roślin. Gospodarka azotowa, fosforowa i wpływ metali ciężkich*, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, 1994
8. KORONACKI J., MIELNICZUK J., *Statystyka dla studentów kierunków technicznych i przyrodniczych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2001.

Badania prowadzono przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach realizacji projektu badawczego promotorskiego nr N N523 558538.

**STATISTICAL ANALYSIS OF TOTAL NITROGEN IN THE SOIL
OF CONSTRUCTED WETLAND IN MAŁYSZYN**

S u m m a r y

Removal of nitrogen from constructed wetlands depends on many physico-chemical and biochemical conditions, deposit and environmental factors. The paper contains the results of statistical analysis the accumulation of total nitrogen in the soil. The results of the research have indicated that the highest content of nitrogen was observed in the surface layer of the soil at a depth of up to 20 cm. The content of total nitrogen has dropped with the penetration depth and towards the sewage flow from the constructed wetland.

Key words: wastewater treatment, constructed wetlands