

ZMIANY ZAWARTOŚCI RÓŻNYCH FORM AZOTU I FOSFORU W GLEBACH NAWOŻONYCH ŚCIEKAMI KROCHMALNICZYMI

Zdzisława Zawalska, Sławomir S. Gonet

Katedra Chemicznych Podstaw Rolnictwa, Akademii Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy

WSTĘP

Od kilkudziesięciu lat, zarówno w Polsce jak i za granicą, ścieki krochmalnicze oczyszcza się w środowisku glebowym na polach użytkowanych rolniczo [1,3,7,9]. Za przyjęciem takiej metody unieszkodliwiania odpadów przemysłu ziemniaczanego przemawia rodzaj zanieczyszczeń tych ścieków oraz względy ekonomiczne. Ścieki odprowadzane z polskich krochmalni zawierają bowiem duże ilości składników nawozowych i związków organicznych: średnio 320 mg K_1/dm^3 , 160 mg N_1/dm^3 , 30 mg P_1/dm^3 i 1700 mg związków organicznych na dm^3 [7].

Z przeglądu literatury krajowej [2,7,8,11,12] i zagranicznej [1,3,4,9,11,12] dotyczącej zagadnienia rolniczego wykorzystania ścieków krochmalniczych wynika, że dotychczas przeprowadzono wiele badań pozwalających na ocenę wpływu tych odpadów na plonowanie i skład chemiczny roślin oraz właściwości fizykochemiczne gleb. W dotychczas opublikowanych badaniach nie uwzględniono wpływu wieloskładnikowego nawozu płynnego za jaki można uważać ścieki krochmalnicze, na zmiany zawartości różnych form makro- i mikroskładników w glebach nawożonych tymi odpadami.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań określające zmiany zawartości wybranych form azotu i fosforu w glebach nawadnianych ściekami krochmalniczymi. Równoległe w wodach ściekowych stosowanych do nawodnień oznaczano także zawartości różnych form tych składników.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Próbki gleb do badań pobrano jesienią z dwu warstw gleby 5-15 i 20-45 cm, z wieloletniego doświadczenia polowego, zlokalizowanego na obiekcie rolniczego wykorzystania ścieków Zakładu Przemysłu Ziemniaczanego w Bronisławiu, po 8 latach stosowania nawadniania ściekami. Doświadczenie prowadzono na glebie plovej kompleksu żyniego bardzo dobrego o średniej zasobności. Dodatkowo pobrano próbki gleb z pól filtracyjnych pozostających w ugorze. Schemat doświadczenia zamieszczono poniżej.

| Wariant doświadczenia | Dawka ścieków (mm/rok) |
|-------------------------------|---------------------------|
| Użytki zielone nie nawadniane | 0 |
| Łąka trwała | 300 |
| Pastwisko | 400 |
| Pole filtracyjne | 1000 |

W próbkach gleb oznaczono ogólnie przyjętymi metodami: zawartość węgla ogółem (C_t), azotu amonowego ($N-NH_4$), azotu azotanowego ($N-NO_3$), fosforu ogółem (P_t) izolowanego z gleby metodą Mehta i po mineralizacji oznaczonego metodą molibdenianową, fosforu nieorganicznego także metodą Mehta bez mineralizacji ekstraktu, fosforu organicznego (P_{org}) określono jako różnicę $P_t - P_{nieorg}$ oraz fosforu przyswajalnego (P-E-R) metodą Egnera-Richma.

Kilkakrotnie w czasie jednej z kampanii ziemniaczanych, w ściekach stosowanych do nawożenia użytków zielonych określano, na podstawie ogólnie przyjętych metod oznaczeń, zawartości następujących form azotu i fosforu: azotu ogółem (N_t), azotu przyswajalnego ($N-NH_4 + N-NO_3$), azotu organicznego ($N_{org} = N_t - N-NH_4$), azotu amonowego ($N-NH_4$), azotu azotanowego ($N-NO_3$) i azotu całkowitego ($N_c = N_t + N-NO_3$), a także zawartości fosforu ogółem (P_t), fosforu mineralnego, ortofosforanów, polifosforanów i fosforu organicznego.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I Dyskusja

Jak wynika z wcześniejszych badań [13] ścieki mieszane z krochmalni w Bronisławiu są bardziej zanieczyszczone związkami mineralnymi i organicznymi od średnich krajowych, jakie podaje Kutera [7]. Wyższą koncentrację zanieczyszczeń odprowadzanych z tego Zakładu potwierdzają również wyniki oznaczeń azotu ogółem (N_t) i fosforu mineralnego zamieszczone w tabeli I niniejszej pracy.

Azot w ściekach krochmalniczych występuje przede wszystkim w formie organicznej (ok. 75%), natomiast ok. 17% zawartości azotu całkowitego stanowi forma amonowa, zaś około 7% forma azotanowa (tabela 1). Wynika z tego, że tylko około 24% całkowitej zawartości azotu w ściekach występuje w formie bezpośrednio przyswajalnej przez rośliny. Jednak na zwiększenie potencjalnej żyzności gleby wpływa również azot organiczny, który dzięki procesom mineralizacji staje się dostępny dla roślin.

Z kolei największy udział wśród form fosforu w ściekach stosowanych bezpośrednio do nawożenia użytków rolnych stanowią fosforany mineralne (około 90% P_t). Ponadto fosfor mineralny w ściekach występuje w przeważającej ilości w postaci najprostszycch połączeń ortofosforanowych (ok. 56% P_t). Pozostałą część fosforu mineralnego (około 33% P_t) stanowią polifosforany, których zawartość waha się w najszerszych granicach (tabela 1). Tylko 10% fosforu ogółem to połączenia organiczne tego pierwiastka.

Należy podkreślić, że określone ilościowo dominujące formy azotu i fosforu w ściekach stosowanych do nawożenia użytków rolnych, uzasadniają uzyskane

Tabela 1

Zawartość różnych form azotu i fosforu w ściekach mieszanych z krochmalni w Bronisławiu
Changes in various nitrogen and phosphorus content in mixed sludges from the Bronislaw
Starch Producing Plant

| Składnik Component | Zawartość w mg N/dm ³ Content (mg N×dm ⁻³) | | Średni udział w % Mean percentage |
|---|--|-----------------|--------------------------------------|
| | od – do range | średnio mean | |
| Azot ogółem (N _t) Total nitrogen | 143.0 – 412.0 | 301.0 | 92.8 |
| Azot przyswajalny Available nitrogen | 47.0 – 96.0 | 78.5 | 24.2 |
| Azot organiczny (N _{org}) Organic nitrogen | 103.0 – 357.5 | 246.0 | 75.8 |
| Azot amonowy (N-NH ₄) Ammonia nitrogen | 40.0 – 70.5 | 55.0 | 17.0 |
| Azot azotanowy (N-NO ₃) Nitrate nitrogen | 7.0 – 38.0 | 23.5 | 7.2 |
| Azot całkowity N-total + N-NO ₃ | 150.0 – 450.0 | 324.5 | 100.0 |
| | Zawartość w mg P/dm ³ Content (mg P×dm ⁻³) | | |
| | od – do range | średnio mean | |
| Fosfor ogółem (P _t) Total phosphorus | 31.4 – 37.9 | 34.7 | 100.0 |
| Fosfor mineralny Mineral phosphorus | 28.1 – 34.0 | 31.1 | 89.6 |
| Ortofosforany Orthophosphates | 14.2 – 23.5 | 19.4 | 55.9 |
| Polifosforany Polyphosphates | 2.8 – 19.8 | 11.3 | 32.6 |
| Fosfor organiczny (P _{org}) Organic phosphorus | 3.3 – 3.9 | 3.5 | 10.1 |

doświadczalnie współczynniki wykorzystania składników nawozowych ze ścieków krochmalniczych. Kortleven [4] i Kuhlavy [6] podają, że przy ustalaniu dawek tych ścieków, należy przyjąć niższy współczynnik dla azotu (około 0,4), a wyższy dla fosforu (około 0,6).

Znajomość przeciętnych warunków corocznego nawadniania użytków zielonych i pól filtracyjnych badanego obiektu, pozwoliła na określenie ilości poszczególnych form azotu i fosforu wnoszonych do gleby ze ściekami (tabela 2). Ilości te, przy dawkach ścieków w granicach 300-400 mm, są znaczne i powinny zaspokoić potrze-

by nawozowe łąk i pastwisk. Należy jednak podkreślić, że poszczególne formy podlegają w glebie ciągłym przemianom przechodząc zarówno w formy nieprzyswajalne jak i dostępne dla roślin. Odbywa się to przy udziale mikroorganizmów i w zależności od warunków fizykochemicznych środowiska glebowego [5,10].

Stosunkowo korzystny wpływ ścieków na plonowanie jak i na wartość paszową siana pod względem zawartości azotu i fosforu potwierdza to przypuszczenie. Zastrzeżenia budzi jednak zbyt wysoka zawartość potasu, a zbyt niska wapnia, magnezu i sodu w sianie, a tym samym proporcji poszczególnych składników w zebranych plonach. Dywagacje te były przedmiotem wcześniejszych doniesień [11,12], a także badań mających na celu przeciwdziałanie niekorzystnemu stosowaniu ścieków [2,13].

W niniejszej pracy zwrócono szczególną uwagę na zmiany zawartości połączeń azotowych i fosforanowych w glebie. W tabeli 3 zestawiono wyniki analiz gleb pobranych po 8-letniej eksploatacji obiektu rolniczego wykorzystywania ścieków krochmalniczych w Rządkwinię. Świadczą one o znacznym wzroście zawartości poszczególnych form azotu i fosforu w glebach z łąk, pastwisk i pól filtracyjnych pod wpływem nawożenia ściekami.

W badanych poziomach gleb nawadnianych ściekami stwierdzono na ogół wzrost ilości azotu ogółem (N_t) jak i amonowego ($N-NH_4$) oraz azotanowego ($N-NO_3$). W warstwie 5-20 cm przyrost zawartości N_t był około 2-3 krotny, $N-NH_4$ około 4-8 krotny, a $N-NO_3$ 2-4 krotny. Natomiast w poziomie 20-45 cm stwierdzono znaczny przyrost N_t jedynie w glebie z łąk (5 krotny), przy 10-16 krotnym wzroście ilości $N-NH_4$ i niewielkim zwiększeniu zawartości $N-NO_3$ we wszystkich badanych próbkach gleb.

Tabela 2

Ilości różnych form azotu i fosforu wnoszonych do gleby w zależności od dawki stosowanych ścieków
Amounts of various nitrogen and phosphorus forms introduced to soil with various doses of PSWW

| Dawka ścieków PSWW dose mm | Formy azotu w kg N/ha – Nitrogen forms (kg N/ha) | | | | | |
|----------------------------------|--|--------------------------|---------------------------|----------|----------|----------------------------------|
| | N-ogółem N-total | N-przysw. N-available | N-organiczny N-organic | $N-NH_4$ | $N-NO_3$ | N-calkowity N-total+N- NO_3 |
| 300 | 903 | 212 | 738 | 165 | 70 | 973 |
| 400 | 1204 | 314 | 984 | 220 | 94 | 1298 |
| 1000 | 3010 | 785 | 2460 | 550 | 235 | 3245 |

| | Formy fosforu w kg P/ha – Phosphorus forms (kg P/ha) | | | | |
|------|--|--------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| | P-ogółem P-total | P-mineralny P-mineral | Ortofosforany Orthophosphates | Polifosforany Polyphosphates | P-organiczny P-organic |
| 300 | 104 | 93 | 58 | 34 | 10 |
| 400 | 139 | 124 | 98 | 45 | 14 |
| 1000 | 347 | 311 | 194 | 113 | 35 |

Tabela 3

Zawartość węgla organicznego oraz różnych form azotu i fosforu w glebach po ośmiu latach nawożenia ściekami krochmalniczymi (mg/100g gleby)
Organic carbon and various nitrogen and phosphorus content in soils after 8 years of fertilization with PSWW (mg/100g gleby)

| Oznaczenie Determination | Poziom Level (cm) | Gleby – Soils | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------------|
| | | nie nawad- niane non-watered | nawadniane – watered | | |
| | | | łąki meadows | pastwiska pastures | pole filtracyjne filtrate field |
| | | | | | |
| | | 0 | 300 | 400 | 1000 |
| C _t | 5 – 20 | 350 | 870 | 521 | 832 |
| | 20 – 45 | 80 | 339 | 105 | 88 |
| N _t | 5 – 20 | 30 | 88 | 56 | 82 |
| | 20 – 45 | 10 | 51 | 18 | 14 |
| N-NH ₄ | 5 – 20 | 0.21 | 1.68 | 1.68 | 0.84 |
| | 20 – 45 | 0.10 | 1.68 | 1.08 | 1.68 |
| N-NO ₃ | 5 – 20 | 0.27 | 0.52 | 1.12 | 0.28 |
| | 20 – 45 | 0.82 | 0.92 | 1.28 | 0.84 |
| C _t / N _t | 5 – 20 | 11.7 | 9.9 | 9.3 | 10.1 |
| | 20 – 45 | 8.0 | 6.6 | 13.0 | 6.3 |
| P _t | 5 – 20 | 27.0 | 88.1 | 105.1 | 133.8 |
| | 20 – 45 | 3.9 | 41.0 | 35.3 | 13.5 |
| P-min. | 5 – 20 | 15.3 | 64.5 | 71.5 | 58.4 |
| | 20 – 45 | 4.4 | 27.0 | 23.5 | 8.3 |
| P-org. | 5 – 20 | 11.8 | 23.5 | 33.6 | 75.4 |
| | 20 – 45 | 1.3 | 14.0 | 11.8 | 5.2 |
| P-przysw. E-R | 5 – 20 | 3.9 | 9.8 | 12.7 | 13.5 |
| | 20 – 45 | 0.4 | 4.1 | 3.7 | 1.6 |
| % udział Percentage | | | | | |
| P-przysw. E-R P-available | 5 – 20 | 14.4 | 11.1 | 12.1 | 10.1 |
| | 20 – 45 | 10.3 | 10.0 | 10.5 | 11.8 |

Uzyskane wyniki świadczą o znacznie wyższej kumulacji azotu ogółem, (w skład którego wchodzi przede wszystkim organiczne związki azotu) w wierzchniej warstwie gleb nawadnianych jak i nie nawożonych ściekami. Zasobność gleb w N-NH₄ była zróżnicowana w obu poziomach, jednak zawsze wyższa w stosunku do gleb nie traktowanych ściekami. Z kolei wyższą zasobnością N-NO₃ charakteryzował się niższy poziom badanych gleb (warstwa 20-45 cm), co wynika z migracji tej formy azotu do głębszych warstw gleby.

Wyrwkowe badania składu chemicznego odcieków z drenów wykazały, że do wód drenarskich przenika średnio aż 25 mg N-NO₃/dm³ (średnia z sześciu oznaczeń) oraz znaczne ilości pozostałych form azotu. Duże stężenie zanieczyszczeń wód drenarskich kierowanych bezpośrednio do rzeki Noteci świadczy o niedostatecznym przebiegu procesów oczyszczania ścieków krochmalniczych na polach deszczowanych.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że procentowy udział przyswajalnych form azotu (N-NH₄ i N-NO₃) w stosunku do ogólnej zasobności gleb w azot był średnio o około 2-13% wyższy w glebach nawożonych ściekami w porównaniu z glebami nie nawadnianymi.

W glebach nawożonych ściekami stwierdzono około 2 razy wyższą zawartość węgla organicznego (C₁) w badanych poziomach gleb poza warstwą 20-45 cm pola filtracyjnego, gdzie nie zanotowano zmiany zawartości substancji organicznej w stosunku do gleb nie nawadnianych. Z obliczonych wartości C₁:N₁ wynika, że na ogół stosunek ten ulega obniżeniu pod wpływem stosowanych ścieków. Wyższą wartość C₁:N₁ zanotowano jedynie w warstwie 20-45 cm gleby z pastwisk (tabela 3).

Ogólnie, gleby nawadniane ściekami charakteryzowały się wyższą zawartością wszystkich badanych form fosforu w stosunku do gleb nie nawożonych ściekami (tabela 3). Szczególnie wyraźny wzrost zawartości tego składnika stwierdzono w głębszej warstwie gleb z łąk i pastwisk.

W warstwie 5-20 cm przyrost zawartości fosforu ogółem wyniósł około 3,5-5 razy, fosforu mineralnego około 4 razy, fosforu organicznego od 2-6 razy, a fosforu przyswajalnego około 3 razy. Natomiast przyrosty analogicznych form fosforu w poziomie 20-45 cm gleby wynoszą odpowiednio: około 3,5-10 razy, 2-6 razy, 4-10 razy i 4-9 razy. W tym porównaniu uwzględniono także zmiany zawartości fosforu w glebach z pól filtracyjnych, chociaż kształtowały się one odmiennie. Mianowicie, wyższe zawartości fosforu stwierdzono w wierzchniej warstwie gleb, a udział różnych form fosforu w poziomach 20-45 cm był około 2-3 krotnie niższy w stosunku do gleb z użytków zielonych. Wynikało to ze stosowania ekstremalnie wysokich dawek ścieków systemem zalewowym, co po 8 latach nawadniania znacznie zmniejszyło przepuszczalność gleby pozostającej w ugorze.

Wyniki analiz gleb potwierdzają korzystny wpływ ścieków na zawartość fosforu przyswajalnego w glebach. Jednak kontrowersyjny jest niewielki (o 2 do 4%) spadek udziału fosforu przyswajalnego w ogólnej zasobności gleby w fosfor. Tym bardziej, że jak wykazały badania, fosfor w ściekach występuje w 90% w formie mineralnej. Świadczy to o złożonych przemianach biologiczno-chemicznych fosforu wnoszonego do gleby ze ściekami.

Podsumowując, należy stwierdzić, że ośmioletnie stosowanie ścieków krochmalniczych w dawkach 300-400 mm rocznie do nawożenia użytków zielonych, wpłynęło na wzbogacenie gleb w materię organiczną oraz różne formy azotu i fosforu. Oznaczone ilości tych składników pozwalają zakwalifikować badane gleby do gleb o wysokiej zasobności w azot i fosfor [5,10]. Zastrzeżenia budzi jednak niedostateczne oczyszczanie ścieków w środowisku glebowym przy stosowanych dawkach ścieków, o czym świadczy wysoka zawartość składników biogenych w odciekach

drenarskich wpływających bezpośrednio do rzeki Noteci, co powoduje wtórne zanieczyszczenie środowiska [13]. Wymienione czynniki jak i ekstremalnie wysoka zawartość potasu w ściekach odprowadzanych z krochmalni na pola uprawne, uzasadnia zalecane przez wielu autorów [1,3,4,6] technologie rolniczego wykorzystania ścieków krochmalniczych (niższe roczne dawki ścieków lub nawadnianie rotacyjne) z zastosowaniem uzupełniającego nawożenia azotowego i fosforowego.

WNIOSKI

1. Azot w ściekach krochmalniczych stosowanych do nawożenia użytków rolnych występuje przede wszystkim w formie połączeń organicznych (ok. 75%), a fosfor – w formie mineralnej (ok. 90%).
2. Analiza gleb użytków zielonych po 8 letnim nawadnianiu ściekami wykazała znacznie wyższą zawartość materii organicznej oraz badanych form azotu i fosforu w porównaniu do gleb nie nawadnianych.

LITERATURA

1. Diez T., Sommer G. (1976). Auswirkung Langjähriger Kartoffelfruchtwasserverregnung auf Boden und Pflanzenwachstum. Bayer. Landw. Jahrbuch. 53, 643-661.
2. Gonet S.S., Zawalska Z. (1993). Wpływ wapnowania na właściwości gleb i siana z użytków zielonych nawadnianych kwaśnymi ściekami krochmalniczymi. Mat.Sem. 32, "Problemy wapnowania użytków zielonych" Falenty, 40-44.
3. Haan F.A.M., Hoogeveen G.J., Riem Vis F. (1973). Aspects of agricultural use of potato starch waste water. Neth. J. Agric. Sci. 21, 85-94.
4. Kortleven J. (1968). Een onderzoek naar de mogelijkheid van het gebruik van vruchtwater van de aardappelmeelindustrie als meststof. Inst. Bodemvruchtbaarheid, rapport 2, 47 ss.
5. Koter M. (1979). Chemia rolna. PWN, Warszawa, 595 ss.
6. Kulhavy F. (1974). Optimalní parametry starby zavlah skrobarenskou odpadni vodou. Vodni hospodarstvi 2, 47-53.
7. Kutera J. (1988). Wykorzystanie ścieków w rolnictwie PWRiL, Warszawa, 600 ss.
8. Kutera J., Czyżyk W. (1968). Rolnicze wykorzystanie ścieków przemysłu ziemniaczanego. Bibl. Wiad. IMUZ. 27, 1-135.
9. Stehlik K. (1972). Vliv zavlahy skrobarenskou odpadni vodou na pudu. Meliorace 8, 45, 2, 111-118.
10. Uggla H. (1979). Gleboznawstwo rolnicze. PWN Warszawa, 600 ss.
11. Wiśniewski W., Gonet S.S., Majcherczyk Z. (1980). Wpływ nawadniania ściekami krochmalniczymi na zawartość w glebach P, K, Ca, Mg. Prace Nauk. AE, Chemia 159 (181), Wrocław, 175-180.
12. Wiśniewski W., Zawalska Z. (1985). Nawadnianie ściekami krochmalniczymi użytków zielonych w aspekcie ich wpływu na skład chemiczny gleby i roślin. Mat. IV Kraj. Konf. Nauk.-Techn., Słupsk, 283-287.
13. Zawalska Z. (1983). Oczyszczanie ścieków krochmalniczych w środowisku glebowym w aspekcie ich wpływu na skład chemiczny gleby i roślin. Praca doktorska, ATR Bydgoszcz, 100 ss.

STRESZCZENIE

Zbadano wpływ 8-letniego stosowania ścieków krochmalniczych na zawartość różnych form azotu i fosforu w glebach. Wykazano, że azot w ściekach występuje przede wszystkim w formie połączeń organicznych (ok. 75%), a fosfor w formie mineralnej (ok. 90%). Analiza gleb użytków zielonych nawożonych ściekami wykazała znacznie wyższą zawartość wszystkich badanych form azotu i fosforu w porównaniu do gleb nie nawadnianych.

CHANGES IN VARIOUS NITROGEN AND PHOSPHORUS FORMS CONTENT
IN SOILS FERTILIZED WITH POTATO STARCH WASTE WATER

Z. Zawalska, S.S. Gonet

Department of Soil Chemistry, University of Technology and Agriculture in Bydgoszcz

S u m m a r y

The effect of 8-years-long application of potato starch waste water (PSWW) to soils on the content of various nitrogen and phosphorus compounds was studied. It was demonstrated that in the present PSWW nitrogen was bound predominantly in organic compounds (approx. 75%), whereas phosphorus was largely in mineral forms (approx. 40%). The analysis of green grounds fertilized with PSWW demonstrated a much higher content of all the investigated nitrogen and phosphorus compounds as compared to non-fertilized soils.

Dr Zdzisława Zawalska
Akademia Techniczno-Rolnicza
Katedra Chemicznych Podstaw Rolnictwa
ul. Bernardyńska 6
85-029 Bydgoszcz