

Apolinary L. Kowal

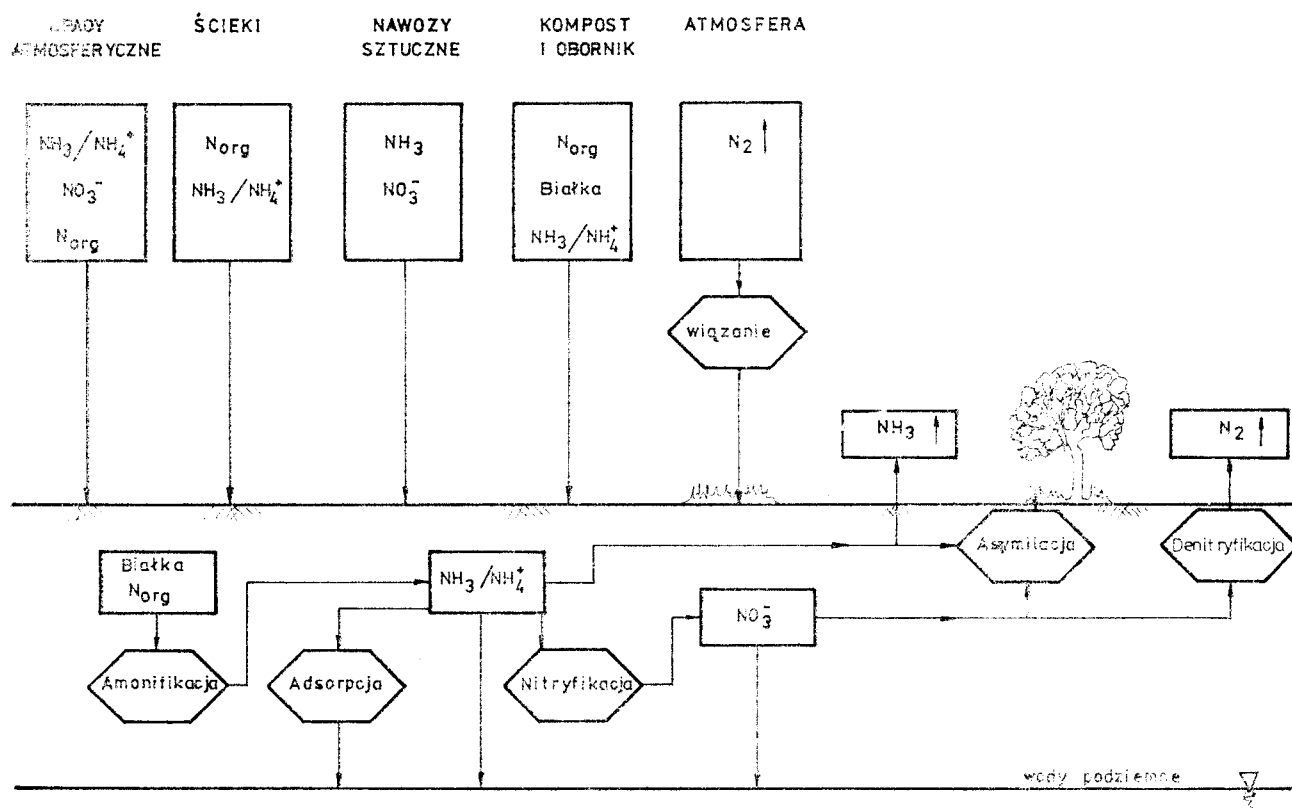
ZANIECZYSZCZENIE WÓD ZWIĄZKAMI AZOTOWYMI

Źródła i znaczenie związków azotowych w wodach

Źródłem związków azotowych w wodach są ścieki miejskie i przemysłowe, wysypiska śmieci, fermy wielostadne oraz osadniki gnilne. Spływy obszarowe i przecieki z pól uprawnych nawożonych solami mineralnymi i obornikiem oraz biochemiczne wiązanie azotu — stanowią następne źródło związków azotowych. W opadach atmosferycznych stwierdza się ułamki miligramów związków azotowych w decymetrze sześciennym. Obieg azotu w gruncie i wodach podziemnych przedstawia rysunek 1.

ków gnilnych do gruntu. Przy wykorzystaniu drenażu do rozsączania ścieków, azot przechodzi do wód gruntowych w postaci azotanów. Gnojowica może być ogromnym źródłem azotu w gruncie i w wodach, zarówno podziemnych jak i powierzchniowych. Stężenie azotu amonowego w gnojowicy dochodzi do 300 g N/m³, a azotu organicznego do 600 g N/m³.

W wodach podziemnych występują bardzo zróżnicowane stężenia azotanów. W Polsce stężenia azotanów wynoszą od śladów do 26 g N/m³, a sporadycznie nawet więcej. W pradolinie Odry w rejonie Wrocławia, za wyjątkiem terenów wodonośnych wodociągu wrocławskie-



Rys. 1 Obieg azotu w gruncie

Biologiczne wiązanie azotu z atmosfery może przyczynić się do wzrostu stężenia azotu w glebie i wodzie. Również niektóre sinice mają zdolność wiązania azotu obecnego w wodzie. Znaczne ilości azotu przedostają się z osadni-

go, stężenia azotanów wynosiły od 0,2 do 16 g N/m³ [1], natomiast w wodach podziemnych ujęć wodociągowych, zawartość azotanów wynosiła od śladów do 0,5 g N/m³. Niższe stężenia w wodzie podziemnej na terenach wodociągowych można tłumaczyć znacznym udziałem wód infiltracyjnych oraz wyłączeniem tych terenów z użytkowania rolniczego.

Prof. dr hab. inż. A. L. Kowal: Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Szczególnie narażone na zanieczyszczenia związkami azotowymi, pochodzącymi z nawożenia mineralnego i organicznego, są płytkie wody czwartorzędowe na terenach pól uprawnych. Nawożenie nawozami mineralnymi powoduje bardzo znaczny wzrost azotanów w wodach podziemnych. Sprzyja temu nadmierne i niewłaściwe nawożenie jednorazowymi dawkami szybko rozpuszczalnych nawozów.

Na Węgrzech stwierdzono ścisłą zależność przyrostu azotanów w wodach podziemnych od wzrostu dawek nawozów mineralnych [2]. W jednym z województw stwierdzono przyrost azotanów w wodach podziemnych średnio z 2,5 w 1972 r. do około 12 g N/m³ w 1978 r., przy równoczesnym około 30-krotnym ogólnym wzroście zużycia nawozów mineralnych w latach 1950—1975.

Badania przeprowadzone w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej wykazały, że stężenia azotanów w wodach podziemnych wahały się od 0 do 45 g N/m³, lecz tylko 30% badanych studzien miało stężenie azotanów powyżej dopuszczalnego (10 g N/m³) [3]. Wyższe stężenia azotanów występowały w wodach studzien płytkich (do 15 m). Badania nad nawożeniem w stanie Illinois nie wykazały nawet śladów penetracji azotanów do wód podziemnych, przy czym nie prowadzono badań na glebach piaszczystych. Pola uprawne w tym stanie charakteryzują się dużą miąższością bardzo urodzajnego humusu [3].

Spływy azotanów z nawożonych pól do wód powierzchniowych wynosiły w warunkach amerykańskich od 2,33 kg/ha.a do 16,7 kg/ha.a. Spływy z terenów leśnych w Stanach Zjednoczonych zawierały 0,13 g N/m³ azotanów i 0,2 g N/m³ azotu ogólnego [4].

W Szwecji stwierdzono w wodach opadowych obecność azotu ogólnego w stężeniu 0,2 g N/m³ [5]. Również w RFN oraz innych krajach Europy Zachodniej stwierdza się wyraźne zagrożenie zanieczyszczeniem wód podziemnych azotanami [6].

W Polsce zauważa się w ostatnich latach wyraźny wzrost stężenia związków azotowych w wodach. Obecność azotu amonowego w płytkich wodach podziemnych jest wynikiem ich zanieczyszczenia, które często nawet nie ujawnia się w innych wskaźnikach. Szczególnie podatne na zanieczyszczenie są wody czwartorzędowe oraz infiltracyjne. W wodach infiltracyjnych obserwuje się przyrost azotu amonowego w okresach niskich temperatur wód, gdy ustaje nityfikacja. W głębokich wodach podziemnych azot amonowy może być pochodzenia geologicznego i wówczas jego obecności nie należy łączyć z zanieczyszczeniem wód.

Azotany najczęściej stanowią problem w zanieczyszczonych płytkich wodach podziemnych, natomiast w wodach powierzchniowych najczęściej występującym związkiem azotowym jest azot amonowy. Przeprowadzone analizy wód zanieczyszczonych rzek w Polsce wykazują wzrost stężenia azotu amonowego w zimnych okresach roku. Przeważnie stwierdza się wzrost azotu amonowego w wodzie już przy temperaturach poniżej 10°C, przy czym najwyższe jego

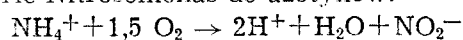
stężenia występują w okresie oblodzenia rzek. W Odrze w rejonie Wrocławia stężenia azotu amonowego wahały się od 2 do 3 g N/m³ w okresie letnim i od 6 do 10 g N/m³ w okresie późnej jesieni i zimy, z wyraźną tendencją wzrostową w miarę spadku temperatury wody [7]. Wzrost stężenia azotu amonowego w wodach rzek jest wynikiem zanieczyszczenia wód ściekami miejskimi i przemysłowymi oraz spływami z pól uprawnych. W odpływie z biologicznej oczyszczalni ścieków (bez nityfikacji) przeciętne stężenia azotu amonowego wynoszą około 30 g N/m³. Znaczne ilości azotu amonowego dostają się również do rzek wraz z odpływem z pól irygowanych. W wodach drenażowych wrocławskich pól irygowanych stężenia azotu amonowego wynosiły od 12 do 19 g N/m³, wykazując również odwrotnie proporcjonalną zależność od temperatury powietrza.

Stężenie azotanów w wodach do picia nie powinno przekraczać wg przepisów Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) 10 g N/m³. Szkodliwość azotanów dla niemowląt z powodu wywoływania methemoglobinemii jest ogólnie znana. Jednak możliwe jest również ich szkodliwe działanie na organizmy osób dorosłych. W wyniku sukcesywnych reakcji może dojść do wytworzenia N-nitrozoamin. Aby do tego doszło, pochodzące z wody lub żywności azotany muszą ulec redukcji do azotynów, następnie zreagować z drugorzędowymi aminami lub amidami i utworzyć N-nitrozoaminę, której działanie karcinogenne jest w pełni potwierdzone. Azotany w organizmie są potencjalnymi prekursorami karcinogenezy, są zatem również szkodliwe dla dorosłych, a nie tylko dla niemowląt.

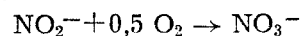
Dobowe spożycie azotanów wraz z żywnością wynosi około 100 mg, z czego aż 86,30% pochodzi z jarzyn [8]. Dobowe spożycie azotynów z żywnością wynosi około 11 mg. Bardzo znacznym źródłem azotanów i azotynów jest pokłowane mięso. Woda nie jest zatem jedynym źródłem azotanów.

Usuwanie związków azotowych

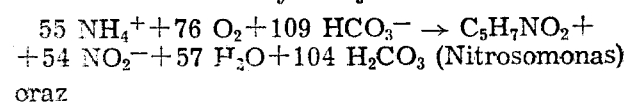
Biologiczne usuwanie azotanów z wód przez denityfikację jest dostatecznie dobrze rozpoznane. Azot amonowy jest utleniany przez bakterie Nitrosomonas do azotynów:



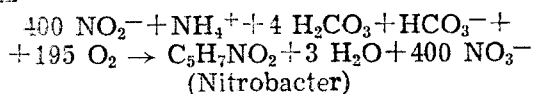
które następnie są utleniane do azotanów przez Nitrobacter:



Reakcje te dostarczają energii dla organizmów nityfikujących. Uwzględniając budowę komórki bakteryjnej (C₅H₇NO₂), można zapisać ogólne równanie dla nityfikacji:

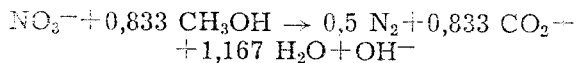


oraz



Procesy nityfikacji zachodzą zatem w strefie tlenowej. Szybkość ich przebiegu zależy w znacznym stopniu od temperatury i pH środowiska (pH=7-8). W gruncie procesy nityfikacji mogą przebiegać ze znaczną intensywnością. Ubytek azotanów może wystąpić głównie w wyniku poboru przez system korzeniowy roślin w górnych warstwach gleby oraz przez denityfikację w dolnych warstwach, gdy zawartość tlenu spadnie poniżej 2,0 g O₂/m³, a zawartość węgla organicznego jest dostateczna dla podtrzymania procesu.

Produktem denityfikacji jest azot gazowy, a także tlenki azotu. Denityfikację mogą prowadzić różne szczepy bakterii jak *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Achromobacter* i *Bacillus*. W procesie biologicznego oczyszczania ścieków denityfikację można przeprowadzić w obecności metanolu jako donoru elektronów wg reakcji:



Znanych jest kilka metod denityfikacji w procesie oczyszczania ścieków bez dodatku obcego źródła węglowodanów. W glebie i gruncie denityfikacja zachodzi w obecności naturalnego źródła węgla, do którego organizmy mogą się adaptować. Mogą to być np. związki pochodzące ze ścieków miejskich, lotne kwasy, ścieki browarnicze, melasa i gnojowica. Przebieg procesu denityfikacji ze ściekami jako donorem elektronów jest trzykrotnie wolniejszy, niż przy dodatku metanolu. Proces denityfikacji w gruncie jest złożony, gdyż wprowadza się również inne formy azotu: organiczny, albuminowy, amonowy, jednak dla procesu zachodzącego w warunkach naturalnych w czasie znacznie dłuższym ma to wtórne znaczenie.

Usuwanie nadmiaru azotanów z wód przeznaczonych dla celów wodociągowych jest znacznie trudniejsze od usuwania azotanów ze ścieków. Przy biologicznej denityfikacji konieczne jest oczywiście wprowadzenie obcego źródła węgla i fosforu, którego w wodzie zazwyczaj brakuje.

We Francji zbudowano zakład wodociagowy, w którym zastosowano proces denityfikacji biochemicznej. Stężenie azotanów obniżano z około 30 g N/m³ do poniżej 10 g N/m³, stosując jako donor elektronów kwas octowy [9]. Do wody przed reaktorem o odwrotnym przepływie dodawano 30 g/m³ kwasu octowego i 0,5 g H₂PO₄/m³. Po reaktorze woda była napowietrzana na kaskadach, zadawana chlorkiem żelazowym i filtrowana przez złożę węgla aktywowanego. W reaktorze 3-metrową warstwę kontaktową stanowiło wypełnienie z granulowanego glinokrzemianu, natomiast w filtrze zastosowano 1,7 m warstwę węgla aktywnego.

W szczególnych przypadkach można wykorzystywać do denityfikacji proces wymiany jonowej. Anionit obsadzony jonami wodorowęglanowymi lub chlorkowymi wymienia azotany. W ten sposób uzyskuje się usuwanie azotanów z wody i przyrost jonów wodorowęglanowych lub chlorkowych w wodzie.

Teoretycznie można by rozważać wykorzystanie odwróconej osmozy bądź elektrodializy do usuwania azotanów, jednak wówczas ograniczałoby się to do demineralizacji (brak membran selektywnych), a następnie wymieszania części wody zdemineralizowanej z resztą wody, w celu uzyskania dopuszczalnego stężenia azotanów. Dopuszczalne stężenie azotu amonowego wynosi w wodzie do picia 0,5 g N/m³. Już przy stężeniu azotu amonowego powyżej 0,7 g N/m³ utrudnione jest usuwanie manganu z wód podziemnych. Zjawisko to jest obserwowane w wielu wodociągach w kraju. Pomocnym okazuje się wstępne utlenianie, np. nadmanganianem potasowym, chlorem lub ozonem. Pewne ilości azotu amonowego zanikają w procesie napowietrzania i filtracji wód podziemnych. Obniżenie wynosi przeciętnie od 0,1 do 0,3 g N/m³. Składa się na to szereg procesów, jak utlenianie, odpędzenie powietrzem, adsorpcja na tlenkach manganu i żelaza z sukcesywnym utlenianiem, najprawdopodobniej kosztem redukcji dwutlenku manganu do niższych tlenków. Obecnie brak jest sprawnych i tanich metod usuwania azotu amonowego z wody. Metoda niszczenia chlorem daje wprawdzie dobre efekty, lecz posiada szereg ujemnych stron, z których wielkość dawki chloru, przyrost chlorków oraz możliwość tworzenia związków chloroorganicznych, jest nie do pominięcia.

Sucha filtracja, która wg danych literaturowych może spowodować utlenianie do 5 g N/m³ azotu amonowego, jest niestety kłopotliwa w eksploatacji. Najlepszym rozwiązaniem wydaje się zastosowanie selektywnej wymiany jonowej na klinoptylolicie. Proces ten jest znany z odnowy wody, jednak można go zalecać dopiero przy wyższych stężeniach azotu amonowego w wodzie, a co najmniej powyżej 5 g N/m³. Jest on jednak kosztowny, gdyż brak jest pełnej selektywności klinoptylolitu. Jony amonowe są usuwane dłużej niż jony wapnia i magnezu, jednak osiąga się również częściowe zmiękczenie wody, co oczywiście podnosi koszty procesu. Sztuczna infiltracja istotnie obniża stężenie azotu amonowego w wodzie ujmowanej dzięki całemu cyklowi procesów, które przedstawia rys. 2.

Analiza wyników badań składu wody w wodociągach wrocławskich w latach 1973 i 74 wykazała, że w procesie infiltracji suma związków azotowych (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻) uległa bardzo istotnemu zmniejszeniu, w wyniku czego woda po infiltracji zawierała poniżej 1 g N/m³ (rys. 3) [10].

Świadczy to o bardzo znacznym ubytku związków azotowych w procesie infiltracji. Oczywiście należy brać również pod uwagę efekt rozcieńczenia wodami podziemnymi. Porównując skuteczność infiltracji i filtracji powolnej w usuwaniu związków azotowych w tym samym okresie można zauważyć, że nastąpiło całkowite utlenienie azotu amonowego i azotynów do azotanów. Suma związków azotowych w odpływie z filtrów powolnych uległa tylko minimalnemu zmniejszeniu (rys. 3), prawdopodobnie przez wbudowanie w biomasę w złożu filtrów powolnych.

Podsumowanie

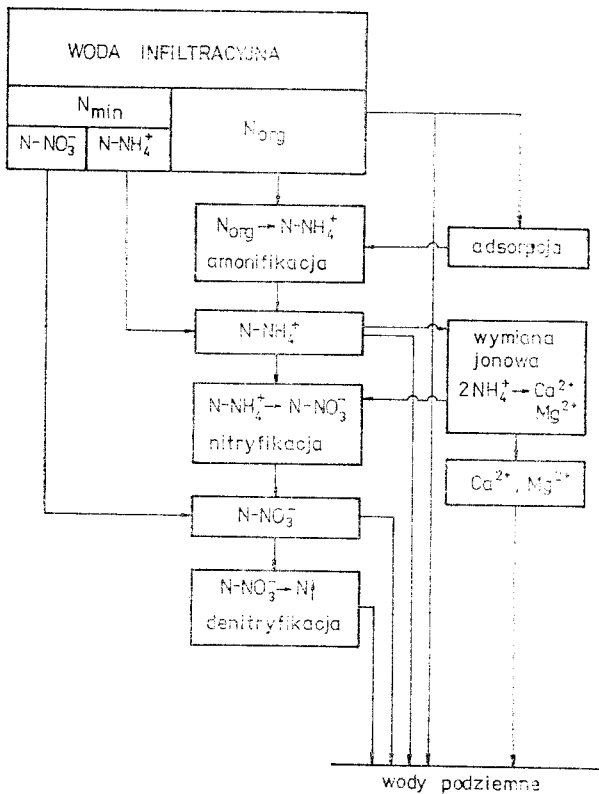
Wody powierzchniowe wykazują ciągły przyrost stężenia azotu amonowego, co jest wynikiem ich zanieczyszczenia ściekami miejskimi i przemysłowymi oraz spływami z pól uprawnych. Stężenie azotu amonowego w wodach powierzchniowych wykazują odwrotnie proporcjonalną zależność od temperatury wód. Wzrost stężenia azotu amonowego w wodach pokrywa się również z ich ogólnym wzrostem zasolenia. Brak ekonomicznych metod usuwania azotu amonowego utrudnia wykorzystanie wód powierzchniowych na potrzeby wodociągowe. Dla celów praktycznych pozostaje metoda infiltracji, względnie usuwanie azotu amonowego na naturalnym wymienniaczu jonowym — klinoptylolicie, który wykazuje częściową selektywność w stosunku do jonów amonowych.

W wodach podziemnych problemem staje się ich zanieczyszczenie azotanami. Ponadto szczególnie podatne na zanieczyszczenie azotanami są płytkie wody powierzchniowe, głównie w wyniku nadmiernego nawożenia mineralnego. Biologiczna denitryfikacja wód jest równie kłopotliwa co kosztowna, jednak wydaje się tańsza od wymiany jonowej.

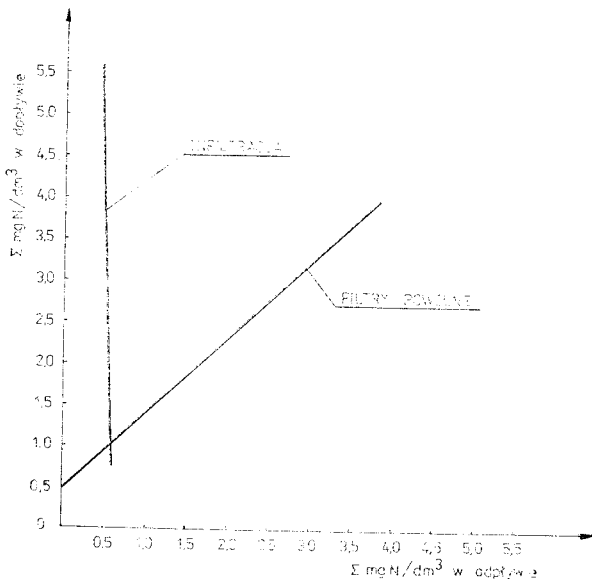
LITERATURA

1. W. ROSZAK: Zanieczyszczenie czwartorzędowych wód podziemnych w dolinie rz. Odry i zlewni rz. Ciemnej. Mat. Konf. „Aktualne Problemy Hydrogeologii”. Wyd. AGH, Kraków, 1935.
2. A. POLIK: Azotany w wodach podziemnych. Maszynopis. Inst. Inż. Ochr. Środow. Politechniki Wrocławskiej, 1935.
3. **Drinking Water and Health**. National Academy of Sciences, Washington DC 1977.
4. **Process Design Manual for Nitrogen Removal**. US EPA, Washington 1975.
5. P. L. Mc CARTY, et al.: Sources of Nitrogen and Phosphorus in Water Supplies, JAWWA 55, 1967.
6. J. CONRAD: Regulation of Agriculturally Induced Nitrate Contamination of Water in Some European Countries. IHESS Center, Berlin.
7. **Wyniki badań wód powierzchniowych w hydrowęźle wrocławskim**. OBiKS, Wrocław 1981.
8. J. WHITE: Journal of Agricultural and Food Chemistry, 23, 886, 1975.
9. B. R. FRICK, Y. RICHARD: Ergebnisse und Erfahrungen mit der Biologischen denitryfikation in einem Wasserwerk. Vom Wasser 64, 1935.
10. A. SERWACH, A. L. KOWAL: Porównanie sprawności filtrów powolnych i infiltracji w wodociągach wrocławskich. Maszynopis. Inst. Inż. Ochr. Środow. P. Wr. 1975.

of various nitrogen forms on water quality is determined. Nitrogen compounds present in the water may be removed by physicochemical and biological processes. Particular attention is given to the significance of nitrates which occur in waters, as well as to the implications for human health. Heavy fertilization accounts for the increase of nitrate concentration in groundwater.



Rys. 2 Przemiany związków azotowych w procesie infiltracji



Rys. 3 Zmiany stężeń sumy związków azotowych w procesie infiltracji i filtracji powolnej

A. L. Kowal

CONTRIBUTION OF NITROGEN COMPOUNDS TO WATER POLLUTION

The sources from which nitrogen compounds enter the watercourses are described, and nitrogen cycle in soil and groundwater is analyzed. The adverse effect