

Agnieszka Kolanek, Tadeusz Kowalski

Wpływ procesów biochemicznych i substancji humusowych na stężenie związków wapnia i magnezu w wodach

Związki wapnia i magnezu w wodach naturalnych należą do grupy najczęściej występujących metali ziemalkalicznych. Na ich stężenie w wodach rzecznych ma wpływ m.in. budowa geologiczna zlewni, stopień jej zagospodarowania, dopływy ze zlewni oraz zachodzące w wodzie procesy, w tym biochemiczne. Związki wapnia i magnezu w wodach pochodzą głównie z procesów rozpuszczania minerałów, np. dolomitów i magnezytów, przez wody opadowe wnikające w grunt. Na terenach upraw rolnych, które są zazwyczaj zasilane nawozami zawierającymi związki wapnia i magnezu, wody opadowe będą wzbogacane w te kationy, przy czym na terenach nieużytków wzbogacanie to występuje w mniejszym stopniu, natomiast będzie tu miała miejsce postępująca degradacja gruntów polegająca np. na ich bielicowaniu w wyniku stopniowego wypłukiwania przez kwaśne opady wapnia, magnezu, jak również substancji humusowych [1].

Istotnym czynnikiem wpływającym na stężenie związków wapnia i magnezu w wodach powierzchniowych są procesy przebiegające w wyniku obecności zanieczyszczeń organicznych wprowadzonych wraz ze ściekami [2], które powodują najczęściej ubytek wapnia i magnezu w wodach.

Biochemiczne utlenianie zanieczyszczeń organicznych jest istotnym elementem samooczyszczania wód, przy czym szybkość biodegradacji związana jest z rozwojem mikroorganizmów. Bakterie rozwijające się w zanieczyszczonych wodach mają polisacharydową otoczkę o zmiennej zawartości grup karboksylowych, fosforanowych, aminowych oraz hydroksylowych i charakteryzują się ujemnym ładunkiem powierzchniowym [3]. Efektem wiązania kationów, m.in. wapnia i magnezu, przez grupy funkcyjne błony komórkowej jest zmiana ładunku powierzchniowego bakterii [4,5], więc w wyniku biokoagulacji następuje ubytek wolnych kationów z wody [2,3]. W efekcie przemian biochemicznych przebiegających w wodach zanieczyszczonych związkami organicznymi następuje zmiana składu fizyczno-chemicznego wody, tj. spadek zawartości zanieczyszczeń organicznych, czego wyrazem jest obniżenie BZT₅, utlenialności i OWO, a także zmiana stężenia związków wapnia i magnezu oraz utlenienie związków azotu, bądź ich redukcja w warunkach beztlenowych w strefie przydennej. Rozwój biomasy organicznej, następujący w wyniku przebiegu procesów biochemicznego utleniania, wiązać się będzie z poborem azotu amonowego z wody.

Zmiana stężenia związków wapnia i magnezu w wodach związana jest również z obecnością substancji humusowych, które są jednym z podstawowych składników wód powierzchniowych. Mogą one występować w postaci rozpuszczonej, trudno

opadających cząstek lub koloidalnej (tworzą wtedy kompleksy metalo-humusowe, najczęściej wapniowo-humusowe lub magnezowo-humusowe). W wypadku kompleksów kationy występują zarówno w fazie adsorpcyjnej humusu, gdzie wiązane są przez grupy funkcyjne, takie jak karboksylowe, hydroksylowe lub fenolowe, jak również w warstwie dyfuzyjnej. Dla danego stężenia związków wapnia i magnezu (lub stosunku molowego Ca/Mg) ustala się stan równowagi, zgodnie z koncepcją równowagi membranowej Donnana, tj. równości potencjału chemicznego elektrolitu i elektroobojętości w każdym punkcie układu [6]. Zdolność do wiązania kationów wapnia i magnezu przez substancje humusowe zależy między innymi od pH, a co za tym idzie – od stopnia dysocjacji grup funkcyjnych. Ilość związanych kationów przy danym pH i przy określonym stężeniu substancji humusowych informuje o gęstości ładunku powierzchniowego [7], a tym samym o wartości potencjału elektrokinetycznego (ζ). Ma to istotne znaczenie dla stabilności układu, w przypadku zmiany stężenia związków wapnia lub magnezu w wodzie spowodowanej np. dawkowaniem obojętnych soli (chlorek wapnia, siarczan magnezu) lub biokoagulacją. Zgodnie z zasadą Donnana, ustala się wówczas nowy stan równowagi. Największe zdolności do wiązania kationów wapnia lub magnezu stwierdzono dla minimalnych i maksymalnych stosunków molowych Ca/Mg wód z Odry i Oławy. Badane próbki wody charakteryzowały się większym powinowactwem do kationów magnezu niż wapnia [6].

Metodyka badań

Badania przeprowadzono na wodach z Odry (263 km) i Oławy (próbki pobrano ok. 1 km przed ujściem do Odry). Do próbek wody o objętości 10 dm³ dodano zmienne ilości (0,75 dm³ lub 1,50 dm³) ścieków surowych po sedymentacji. Przygotowano również próbki wody na bazie wody wodociągowej z dodatkiem wylugowanych naturalnych humusów i ścieków, jak również z dodatkiem soli wapnia (CaCl₂) lub magnezu (MgSO₄). Tak przygotowane próbki napowietrzano w temperaturze pokojowej z intensywnością 3 dm³/h, nie powodującą wymieszania zawartości zbiornika. Średnio co dwie doby, po 1 godz. sedymentacji, pobierano próbki wody do analiz fizyczno-chemicznych.

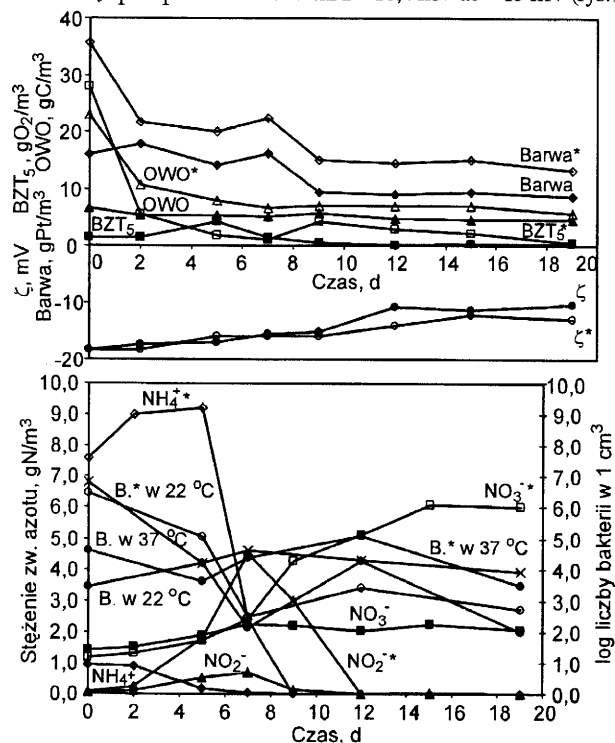
Wykonano następujące oznaczenia: zawartość związków organicznych (BZT₅, utlenialność, OWO), zawartość związków azotowych (NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻), zasadowość, stężenie związków wapnia i magnezu, twardość wody, potencjał elektrokinetyczny (ζ) oraz ogólna liczba bakterii.

Badane wody charakteryzowały się podobnym stopniem ogólnego zanieczyszczenia organicznego. Zawartość kwasów humusowych wynosiła 2+7 g/m³, a barwa wody 15+80 gPt/m³.

Dyskusja wyników

Procesy biochemiczne przebiegające w wodach

Podstawowym procesem, który przebiega w wodach zanieczyszczonych biodegradowalnymi substancjami organicznymi jest biochemiczne utlenianie zanieczyszczeń. Efektem tego procesu jest radykalny spadek stężenia głównej masy zanieczyszczeń organicznych (do 50%) oraz liczby bakterii. W wyniku biokoagulacji liczba bakterii zmniejszyła się z poziomu $63 \cdot 10^5/\text{cm}^3$ (6,8) do $15 \cdot 10^3/\text{cm}^3$ (4,2) (10 dm^3 wody + $1,5 \text{ dm}^3$ ścieków – rys.1). W trakcie trwania napowietrzania zaobserwowano również przebieg zjawisk amonifikacji oraz nityfikacji. Efektem procesu amonifikacji w próbkach ze ściekami, najczęściej po drugiej lub piątej dobie trwania badań, był przyrost stężenia azotu amonowego (rys. 1). Proces nityfikacji przebiegał dwufazowo. W pierwszej fazie następował znaczny przyrost azotynów (maks. najczęściej między 7 i 9 dobą napowietrzania), a w następnej – azotanów. Omawianym procesom towarzyszyły odpowiednie zmiany stężenia związków wapnia i magnezu oraz spadek bezwzględnej wartości potencjału elektrokinetycznego (ζ). Potencjał ζ zmienił się np. w próbce ze ściekami z $-18,4 \text{ mV}$ do -13 mV (rys.1).

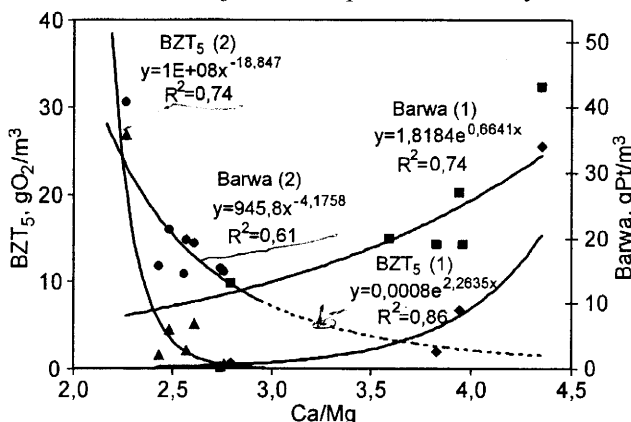


Rys. 1. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych próbek wody z Odry i wody z Odry z dodatkiem ścieków (*)

Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące procesom biochemicznym

Jednym z istotnych procesów zachodzących podczas napowietrzania jest proces biokoagulacji, któremu towarzyszą zjawiska fizyczno-chemiczne występujące na powierzchni błony komórkowej bakterii. Bakterie rozwijające się w wodach zanieczyszczonych wiązać będą w otocze polisacharydowej kationy, głównie wapnia i magnezu, w wyniku tworzenia połączeń z grupami karboksylowymi przy niższym pH i z fosforanowymi przy wyższym pH. W wypadku gdy stężenie wolnych kationów będzie większe niż pojemność jonowymienna błony bakterii nastąpi zmiana powierzchniowej gęstości ładunku netto [5] i wynikający z niej potencjał elektrokinetyczny (ζ) będzie miał znak dodatni. W wyniku zmiany znaku ładunku będą przebiegać procesy wiązania na powierzchni

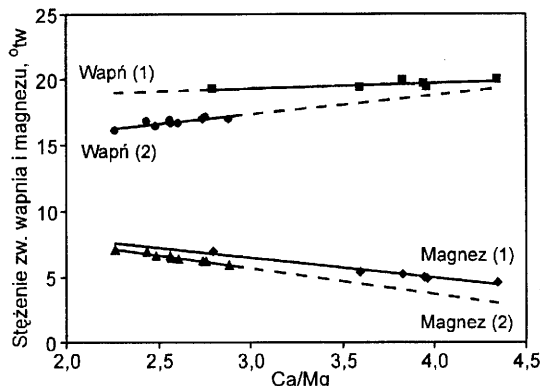
bakterii substancji humusowych oraz innych zanieczyszczeń obdarzonych ujemnym potencjałem elektrokinetycznym (ζ). Towarzyszyć temu będą również procesy sorpcji zanieczyszczeń na powierzchni destabilizowanych konglomeratów bakteryjnych. Procesom biokoagulacji, mimo znacznego ubytku zanieczyszczeń, towarzyszyła niewielka zmiana potencjału ζ (rys.1). Wskazuje to na wiązanie na powierzchni dodatnio naładowanych komórek bakterii substancji humusowych i innych zanieczyszczeń, w efekcie czego powstaje konglomerat humusowo-bakteryjny o ujemnym ładunku. Kierunek tych przemian zależał również od początkowego stężenia związków wapnia i magnezu ustalonego w wyniku dawkowania ścieków lub obojętnych soli wapnia czy magnezu w badanych wodach Odry i Oławy. Wartość stosunku molowego Ca/Mg podczas badań rosła bądź malała, co obrazują zależności przedstawione na rysunku 2.



Rys. 2. Zależność zmian BZT₅ i natężenia barwy wody od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanej wodzie z Oławy (1 – woda + $1,5 \text{ dm}^3$ ścieków, 2 – woda + $1,5 \text{ dm}^3$ ścieków + 9 mgMg/dm^3)

Zmniejszyła się również intensywność barwy wody, podobnie jak i wartość BZT₅. W próbkach kontrolnych, do których nie dodano ścieków, zmiany stężenia związków wapnia i magnezu, a co za tym idzie stosunku molowego Ca/Mg, były minimalne. Zmiany stosunku molowego Ca/Mg w trakcie napowietrzania wynikały również z właściwości fizyczno-chemicznych substancji humusowych. Zmiana stężeń tych kationów związana była z równowagą wapniowo-magnezową w kompleksie humusowym [6,7].

Jeżeli w wyniku wprowadzenia do wody ścieków stosunek molowy Ca/Mg był mniejszy od równowagowego, to ubytek kationów dwuwartościowych, tj. wapnia i magnezu, w wyniku rozwoju bakterii prowadził, zgodnie z zasadą Donnana, do wyrównania stężenia tych kationów w warstwie dyfuzyjnej kompleksu humusowego ze stężeniem w roztworze. W wyniku tego nastąpiło uwolnienie kationów o wyższym potencjale wyjścia z kompleksu humusowego, tj. wapnia, powodując tym samym obniżenie w warstwie dyfuzyjnej wartości stosunku Ca/Mg. Następnym tego było wejście kationów magnezu do warstwy adsorpcyjnej kompleksu humusowego, co z kolei doprowadziło do wejścia z roztworu do warstwy dyfuzyjnej kompleksu humusowego kationów magnezu, aż do ustalenia się stanu równowagi. Ilość kationów magnezu, które weszły do kompleksu odpowiadała równoważnikowo ilorazowi stężenia kationów wapnia, które zostały uwolnione z warstwy adsorpcyjnej i równowagowego stosunku molowego Ca/Mg=A. W wyniku tego stężenie związków wapnia w wodzie pozostało stałe lub zmalało w niewielkim stopniu, a magnezu – w zasadzie zawsze malało (rys.3), natomiast wartość stosunku molowego Ca/Mg wzrosła. W efekcie zmalała gęstość powierzchniowa ładunku kompleksu, a tym samym jego stabilność, czego wyrazem był spadek intensywności barwy wody (rys.2).

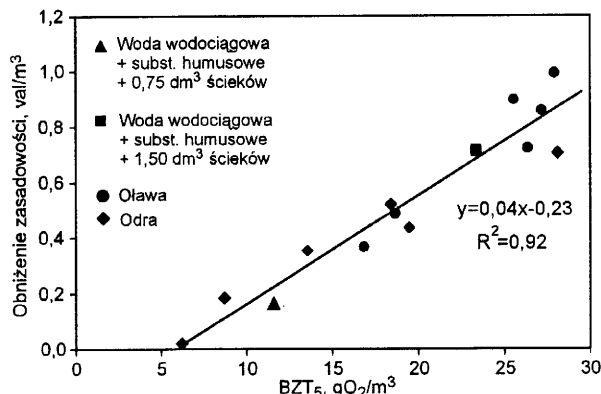


Rys. 3. Zależności zmian stężenia związków wapnia i magnezu od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanej wodzie z Olawy (1 – woda + 1,5 dm³ ścieków, 2 – woda + 1,5 dm³ ścieków + 9 mgMg/dm³)

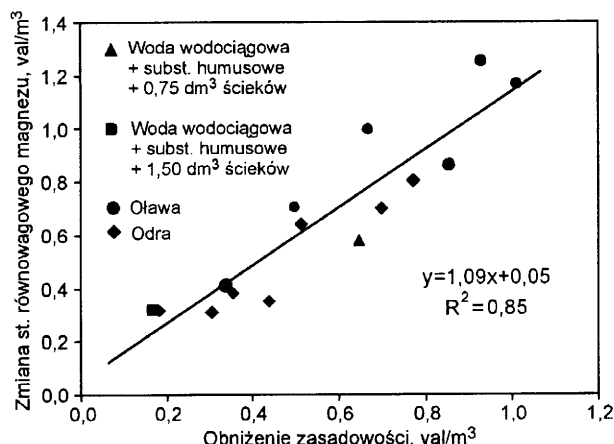
Jeżeli po wprowadzeniu ścieków stosunek molowy Ca/Mg był większy od równowagowego, to ubytek związków wapnia i magnezu w wodzie spowodowany rozwojem bakterii prowadził, zgodnie z zasadą Donnana oraz tzw. efektem stężeniowym, do wyjścia z kompleksu kationów magnezu, w efekcie czego w wodzie wzrosło stężenie związków magnezu i zmalała wartość stosunku molowego Ca/Mg. Wyjście kationów magnezu z warstwy dyfuzyjnej doprowadziło do wzrostu w niej wartości stosunku Ca/Mg, wymuszając najprawdopodobniej wejście kationów wapnia z warstwy dyfuzyjnej do adsorpcyjnej kompleksu, powodując tym samym również spadek gęstości powierzchniowego ładunku kompleksu, a tym samym obniżając jego stabilność, czego wyrazem był spadek intensywności barwy wody w obu wypadkach (rys.2). Zjawiska ustalania się równowagi wapniowo-magnezowej w kompleksie humusowym, spowodowane ubytkiem kationów wapnia i magnezu wywołanego procesami biodegradacji wskazują na to, że wartość stosunku molowego Ca/Mg zmieniała się w trakcie procesu, zbliżając się do równowagowego. Działo się to niezależnie od tego, czy w rezultacie wprowadzenia ścieków wartość tego stosunku ustaliła się poniżej, czy też powyżej równowagowego [8].

Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące biokoagulacji

Stwierdzono, że spadek zasadowości wody odpowiada równoważnikowej ilości związanego kationu (Ca lub Mg) przez grupy funkcyjne, tj. karboksylowe i fosforanowe polisacharydowej otoczki komórki bakterii. Dla potwierdzenia tego zjawiska wykonano bilans zmian zasadowości wody związanych z przemianami związków azotowych. Następnie obliczono różnicę zasadowości wody na początku (po wymieszaniu próbki wody ze ściekami) oraz na końcu procesu i na tej podstawie określono ubytek zasadowości wynikający z wiązania kationów wapnia i magnezu przez biomase bakteryjną w funkcji początkowego BZT₅ wody. Zależność ta okazała się liniowa i zależała od wartości BZT₅. Uzyskany w badaniach ubytek zasadowości wody w funkcji BZT₅ wynosił ok. 0,04 val/gO₂ (rys.4). Zależność ta wskazuje więc na ścisły związek procesów biokoagulacji z kinetyką biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń. Ubytkowi kationów w wyniku biokoagulacji towarzyszyły zjawiska wynikające z właściwości fizyczno-chemicznych substancji humusowych, polegające na ustaleniu się równowagi kationów wapnia i magnezu w jego warstwie podwójnej, przy czym procesom tym towarzyszył ubytek lub przyrost związków magnezu. Uzyskane zmiany stężenia równoważnego kationu magnezu i odpowiadające im spadki zasadowości były w przybliżeniu jednakowe (rys.5), co wskazuje na ścisłe powiązanie procesów ubytku kationów magnezu wywołanego biokoagulacją ze zjawiskami związanymi z ustaleniem się równowagi w kompleksie humusowym [8]. Analiza zmian stężenia związków magnezu w funkcji ubytku BZT₅ w wybranych rzekach Dolnego Śląska wykazała, że na 1 g spadku BZT₅ zmiana stężenia magnezu (najczęściej jej gęstość) wahała się w granicach 0,027+0,357 val (tab.1).



Rys. 4. Wpływ BZT₅ na spadek zasadowości w wyniku biokoagulacji w napowietrzanej wodzie



Rys. 5. Wpływ spadku zasadowości w wyniku biokoagulacji na zmianę stężenia równowagowego magnezu w napowietrzanej wodzie

Tabela 1. Zmiana stężenia magnezu w wyniku spadku BZT₅ w wybranych przekrojach rzek

Rzeka	Δ[Mg]/[BZT ₅], val/gO ₂
Biała Głucholaska	0,027
Kaczawa	0,104
Nysa Kłodzka	0,027
Nysa Szalona	0,083
Olawa	0,059+0,306
Odra	0,039+0,357

Statystyczna analiza zmienności stężeń związków wapnia i magnezu w wodach

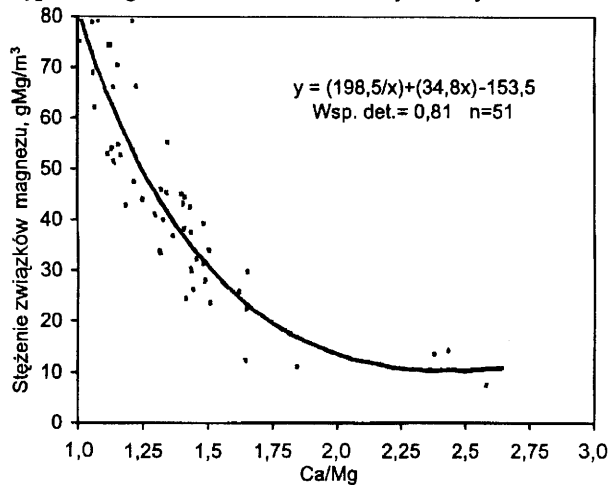
W celu zweryfikowania wyników uzyskanych w badaniach laboratoryjnych przeprowadzono statystyczną analizę zmian składu wód (BZT₅, stężenie związków wapnia i magnezu) w funkcji stosunku molowego Ca/Mg. Dane te uzyskano z Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej we Wrocławiu. Analizie poddano wyniki badań wody z 11 przekrojów Wisły, 10 przekrojów Odry oraz po jednym przekroju z Nysy Łużyckiej, Warty, Iny i Bugu. Dane obejmowały lata 1988–1999 w 189 przekrojach rzek. Przeprowadzona analiza potwierdziła wyniki badań laboratoryjnych. Stwierdzono pozytywną korelację zależności Mg=f(Ca/Mg) (poziom istotności ≤0,01, współczynnik korelacji r>0,6, liczba punktów pomiarowych n>20) uzyskano dla ponad 90% analizowanych przekrojów w ciągu 10 lat. W większości wypadków powyższą zależność opisywała następująca krzywa (rys.6):

$$y = a/x + bx + c \quad (1)$$

gdzie $x=Ca/Mg$, a , b , c – wartości stałe, y – stężenie magnezu, gMg/m^3 , natomiast w kilku wypadkach była to zależność liniowa:

$$y = ax + b \quad (2)$$

Dla zależności $Ca=f(Ca/Mg)$, przy powyższych założeniach, pozytywną korelację otrzymano tylko w ok. 26% przypadków, co odpowiadało uzyskanym wynikom laboratoryjnym. Zależność $BZT_5=f(Ca/Mg)$ miała pozytywne korelacje tylko w ok. 9% przypadków, głównie w wodach zanieczyszczonych.



Rys. 6. Zależność stężenia związków magnezu w wodach Wisły (63,7 km) od stosunku molowego Ca/Mg

Podsumowanie

W badaniach wykazano, że na stężenie związków wapnia i magnezu w wodach zanieczyszczonych mają wpływ procesy biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń (BZT₅) oraz towarzyszące im procesy biokoagulacji, w efekcie których wiązane są przez otoczkę polisacharydową bakterii kationy wapnia i magnezu w ilości ok. 0,045 val/gO₂. W analizowanych wodach rzek Dolnego Śląska zmiana stężenia kationu magnezu (najczęściej jego spadek) wynosiła 0,027+0,357 val/gO₂.

Ubytek kationów metali spowodował ustalenie się nowego stanu równowagowego kationów w warstwie podwójnej kompleksu humusowego i w wodzie. W wyniku tych zjawisk stężenie wapnia wahało się, lecz nie uległo zasadniczym zmianom. Procesy te wpływały pośrednio na stężenie magnezu. Jeżeli w wyniku wprowadzenia ścieków do wody wartość

stosunku molowego Ca/Mg ustaliła się poniżej stężenia równowagowego wapnia i magnezu w kompleksie, to stężenie magnezu malało w miarę przebiegu procesów biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń. Natomiast w wypadku, gdy wartość tego stosunku po wprowadzeniu ścieków była większa od wartości równowagowej, wówczas stężenie magnezu wzrosło. W wyniku tych procesów wartość stosunku molowego Ca/Mg w badanych wodach wahała się około wartości równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu.

Przeprowadzone badania potwierdziły jonowy charakter procesów biokoagulacji, gdyż zmiana stężenia kationów wapnia i magnezu wywołana tymi procesami odpowiadała równowaznikowo zmianie zasadowości wody. Przeprowadzona analiza statystyczna danych dla wód z wybranych rzek w okresie 10-letnia wykazała, że na 189 rozpatrywanych przekrojów stężenie magnezu w ponad 90% przypadków zależało od stosunku molowego Ca/Mg. Stężenie wapnia uzyskało pozytywną korelację ze stosunkiem molowym Ca/Mg tylko w 26% przypadków.

LITERATURA

1. T. KOWALSKI: Wpływ degradacji gleb przez zanieczyszczenia atmosferyczne na skład wód na przykładzie Białej Głucholańskiej. *Ochrona Środowiska*, 1996, nr 3(62) ss. 17–20.
2. T. KOWALSKI: Wpływ zanieczyszczeń organicznych na skład wód. *Ochrona Środowiska*, 1997, nr 2(65), ss. 33–36.
3. B. CYWIŃSKI, S. GDULA, E. KEMPA, J. KURBIEL, H. PŁOSZAŃSKI: *Oczyszczanie ścieków miejskich*. T1, Arkady, Warszawa 1972.
4. J. B. FEIN, J. BOILY, K. GÜCLÜ, E. KAULBACH: Experimental study of humic acid adsorption onto bacteria and Al-oxide mineral surfaces. *Chem. Geol.*, 1999, 162, pp. 33–45.
5. A. C. C. PLETTE, M. E. BENEDETTI, W. H. VAN RIEMSDIJK: Competitive binding of protons, calcium, cadmium and zinc to isolated cell walls of a gram-positive soil bacterium. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, pp. 1902–1910.
6. T. KOWALSKI, D. TURKIEWICZ: Wpływ dawkowania soli wapnia i magnezu na przebieg koagulacji domieszek wód siarczanem glinu. *Ochrona Środowiska*, 1999, nr 41(75), ss. 29–32.
7. T. KOWALSKI: Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące koagulacji solami glinu i żelaza (III) zanieczyszczeń wód powierzchniowych. *Ochrona Środowiska*, 2000, nr 2(77), ss. 15–19.
8. A. KOLANEK, T. KOWALSKI: Wpływ procesów biochemicznych na stężenia związków wapnia i magnezu w wodach. *Ochrona Środowiska*, 2001, nr 1(80), ss. 17–21.

On the Contribution of Biochemical Processes and Humic Substances to Calcium and Magnesium Concentrations in Water Courses

The results of laboratory tests showed that biochemical oxidation, as well as concomitant biocoagulation phenomena, brought about a change of the calcium and magnesium concentration in the water. This led to the establishment of a new calcium-magnesium equilibrium in the humic substances, which were present in the water. As a result, calcium concentration in the investigated water samples underwent some variations (but not substantial changes). The said processes exerted an indirect effect on the concentration of magnesium. When following addition of a sewage portion the value of the Ca/Mg molar ratio fell below that of the Ca-Mg equilibrium in the humic substances,

the concentration of magnesium decreased in the course of biochemical degradation. When the Ca/Mg ratio value exceeded the Ca-Mg equilibrium value, magnesium concentration increased. The decrement or increment of magnesium was BOD₅-dependent and averaged 0.045 val/gO₂. Statistical analysis of the relationship between calcium and magnesium concentration variations for 8 rivers and 24 cross-sections substantiated the results of laboratory tests. Over 92% of instances showed a positive annual $[Mg]=f([Ca]/[Mg])$ relation with a coefficient of determination greater than 0.6. A positive annual $[Ca]=f([Ca]/[Mg])$ relation was detected in 6% of instances.