

Danuta Bodzek, Beata Janoszka, Krystyna Tyrpień, Tomasz Wielkoszyński

Zawartość związków wapnia i magnezu w wybranych wodach i osadach ściekowych Górnego Śląska

Niedobór magnezu jest najczęściej stwierdzanym u ludzi zaburzeniem gospodarki wodno-elektrolitowej [1,2]. Z danych literaturowych wynika, że codzienne spożycie magnezu zmniejsza się corocznie, co wynika z coraz szerszego wprowadzania żywności przemysłowo przetworzonej, stosowania do celów konsumpcyjnych wody o zbyt niskiej zawartości magnezu, nadmiernej konsumpcji używek, a także przyjmowania szeregu leków [3–6].

Jednym z podstawowych źródeł magnezu w diecie jest woda do picia, gdyż zawarty w niej magnez jest około 30-krotnie łatwiej wchłaniany niż z pokarmów stałych [7,8]. Zalecane stężenie jonów magnezu w wodzie do picia, konieczne w profilaktyce jego niedoboru, powinno wynosić co najmniej 30 gMg/m^3 ($1,23 \text{ mol/m}^3$) [3]. Jak wynika z danych literaturowych, polskie wody do picia są stosunkowo ubogie w ten pierwiastek [9].

Właściwy stosunek poziomu stężeń molowych wapnia do magnezu w wodzie i innych pokarmach warunkuje odpowiednie wchłanianie tych jonów z przewodu pokarmowego. Gdy stosunek ten wynosi około jedności, wówczas oba pierwiastki wykazują działanie synergistyczne, znacznie większe zmiany natomiast zaburzają ich biodostępność i pogłębiają istniejące deficyty [6]. Tak więc zwiększenie podaży wapnia w diecie może zwiększać zapotrzebowanie organizmu na magnez [2,7].

Jedną z potencjalnych możliwości wzbogacenia środowiska naturalnego w magnez i wapń jest właściwe zagospodarowanie osadów ściekowych, gdyż stanowią one źródło ważnych dla życia biogennych pierwiastków (azotu i fosforu), a także wielu niezbędnych biogennych makro- i mikroelementów. W krajach wysoko rozwiniętych (USA, Niemcy, Wielka Brytania) osady wykorzystywane są jako nawóz w rolnictwie, leśnictwie lub ogrodnictwie. W RFN, na ogólną ilość osadów ściekowych 2,7 mln ton suchej masy, rolniczo wykorzystuje się 45% osadów, do rekultywacji zużywa się 12%, w procesie kompostowania wykorzystuje się 10% osadów, spala 19%, zaś składowane na wysypiskach 11% osadów. Pozostałe 3% osadów zagospodarowuje się w inny sposób [17]. Zawartość jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} w osadach ściekowych może wynosić od kilku do kilkudziesięciu gramów na kilogram suchej masy ($3+110 \text{ gCa/kgsm}$, $3+12 \text{ gMg/kgsm}$) [10,11]. Wykazano, że wysianie 5 ton suchej masy osadu na hektar gleby może jej dostarczyć taką ilość wapnia i magnezu, która zrównoważy roczny ubytek spowodowany ich wymyciem z gleby i zużyciem przez rośliny [11,12].

Materiał i metodyka

Celem artykułu było określenie stężeń jonów magnezu i wapnia w próbkach wód wodociągowych i studziennych oraz w osadach ściekowych. Analizą objęto próbki wód pobrane na terenie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego oraz – dla porównania – w wybranych, nieuprzedmiotowionych rejonach Polski. Próbkę pobierano w standardowy sposób [13]. Do czasu analizy próbki wody, po dodaniu kilku kropli stężonego kwasu solnego, przechowywano w temperaturze 4°C .

Zawartość jonów magnezu w próbkach wód oznaczono kolorymetrycznie, wykorzystując reakcję z błękitem ksylidolowym I (sulfonian magonu, odczynnik Manna i Yoe) [14,15] przy pomocy zestawu Biochemtest-Magnez (POCH Gliwice). Precyzja metody, wyrażona jako współczynnik zmienności (CV) dla serii jednoczesnej wynosiła 3,35% ($n=21$, $x_{\text{sr}}=21,2 \text{ gMg/m}^3$). Oznaczenia kolorymetryczne wykonano trzykrotnie dla każdej próbki (przytoczone w tabelach wartości są średnimi z trzech pomiarów). Zawartość jonów wapnia w wodach oznaczono w oparciu o reakcję z kompleksonem o-krezoloftaleiny (metaloftaleina) w środowisku zasadowym za pomocą zestawów Biochemtest-Wapń (POCH-Gliwice). Precyzja metody, wyrażona jako współczynnik zmienności dla serii jednoczesnej (CV) wynosiła 4,6% ($n=21$, $x_{\text{sr}}=1,84 \text{ mol/m}^3$) [14]. Szczegóły dotyczące oznaczeń jonów Mg^{2+} i Ca^{2+} w wodach przedstawiono w pracy [15]. Stosunek zawartości jonów wapnia do magnezu wyliczono z ich stężeń molowych.

Analizowane osady ściekowe pochodziły z czterech mechaniczno-biologicznych oczyszczalni ścieków, położonych na terenie GOP-u oraz z trzech oczyszczalni z nieuprzedmiotowionych rejonów kraju. Osady stałe pobierano (w kilku punktach) ze składowisk osadów, gdzie zalegały oczekując na utylizację. Osady ciekłe (recykulowane) pobierano jako próbki jednorazowe.

W osadach ściekowych oznaczenia metali prowadzono w próbkach poddanych uprzednio homogenizacji i wysuszonej do stałej masy. Wysuszone osady ujednorodniono w moździerzu, a następnie przesiano przez sito o średnicy oczek 0,5 mm. Z tak przygotowanego materiału pobrano 1-gramowe naważki, które poddano mineralizacji w mieszaninie stężonych kwasów azotowego i solnego. Zmineralizowane próbki rozpuszczono w wodzie destylowanej. Pomiar zawartości metali przeprowadzono metodą ASA, stosując spektrometr absorpcji atomowej typ AAS-3 firmy Carl Zeiss-Jena. Wyniki analiz stanowiły średnią z 10 zliczeń uzyskanych w komputerze sprzężonym ze spektrometrem AAS. Zawartość magnezu i wapnia wyrażono w miligramach na kilogram suchej masy osadu (sm).

Dyskusja wyników

Wartości stężeń jonów magnezu i wapnia w próbkach wód wodociągowych i studziennych oraz wartości stosunków stężeń molowych tych jonów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość związków magnezu i wapnia w wodach do picia

Pochodzenie próbki	gMg/m ³	gCa/m ³	Ca/Mg
Górnśląski Okręg Przemysłowy			
Bytom*	19,4	62,8	1,97
Dąbrowa Górnicza	48,7	130,5	1,63
Gliwice*	23,2	31,9	0,83
Piekary Śląskie	17,1	102,1	3,63
Repty Śląskie	38,6	68,0	1,07
Siemianowice	5,0	29,4	1,16
Siewierz	31,5	29,2	0,56
Tarnowskie Góry	11,2	58,2	3,16
Tychy	21,9	112,7	3,13
Zabrze*	16,6	129,5	4,47
Miejscowości spoza Górnego Śląska			
Garnek koło Częstochowy**	11,2	44,6	2,42
Lipowa koło Żywca**	3,7	37,2	6,11
Lubliniec	29,9	34,2	0,69
Myszków	28,1	23,6	0,51
Myszków**	29,6	48,8	1,00
Rogoźno koło Grudziądza	9,9	74,6	4,58
Wrocław	16,5	83,9	3,09
Zakopane	2,8	61,6	13,37
Żywiec	3,5	8,5	1,48

*średnia z oznaczeń dwóch próbek pobranych w różnych punktach pomiarowych

**woda podziemna

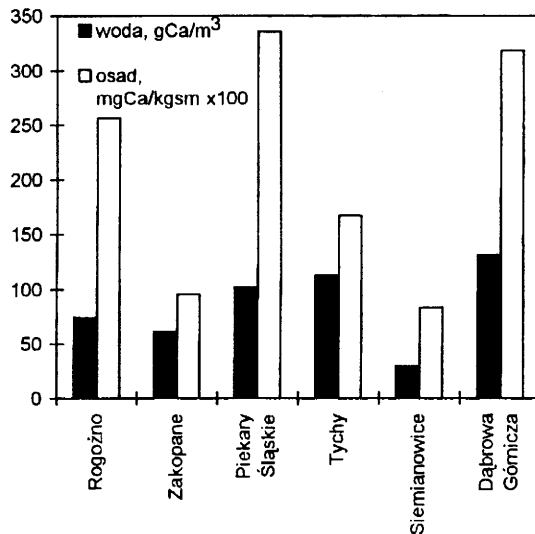
Zawartość analizowanych jonów w badanych wodach wahała się w szerokich granicach, od 8,5 gCa/m³ do 130,5 gCa/m³ oraz od 3,5 gMg/m³ do 48,6 gMg/m³. Stężenie magnezu było zazwyczaj niższe od zalecanej wartości 30 g/m³, uznanej za minimalną zawartość w wodach do picia, zapobiegającą powstawaniu deficytu tego jonu [4]. Wyjątek stanowiły wody pochodzące z ujęć w Reptach Śląskich, Dąbrowie Górniczej oraz Siewierzu. Bliskie zalecanej wartości były stężenia jonów Mg²⁺ w wodzie wodociągowej w Lublińcu oraz wodzie studziennej z Myszkowa. We wszystkich pozostałych badanych próbkach wód stężenie to było znacznie niższe od wartości zalecanej. Szczególnie niskie wartości stężeń jonów magnezu stwierdzono w próbkach wód pobranych w rejonach podgórskich (Zakopane, Żywiec i okolice), co może mieć podstawowe znaczenie w powstawaniu pierwotnych niedoborów magnezu u ludności zamieszkującej te tereny. Stosunek stężeń jonów wapnia do magnezu w badanych wodach wynosił od 0,51 do 13,37, podczas gdy zalecany, fizjologiczny stosunek tych stężeń powinien wynosić 1,0 ± 0,2. Bliski jednemu stosunek stężeń jonów wapnia i magnezu stwierdzono w wodach wodociągowych w rejonie Śląska wyłącznie w próbkach pobranych z ujęcia w Reptach

Tabela 2. Zawartość związków magnezu i wapnia w osadach ściekowych

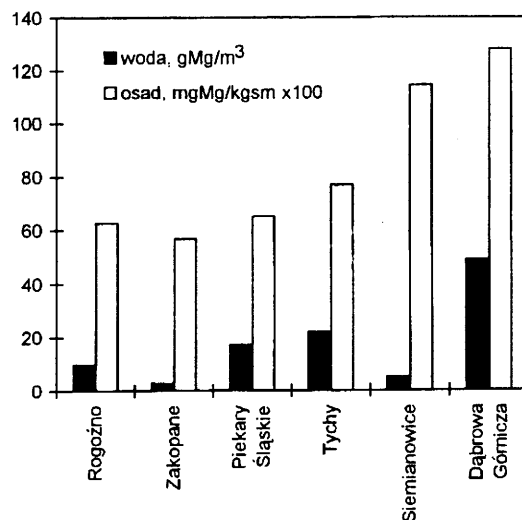
Lokalizacja oczyszczalni	Rodzaj osadu	mgMg/kgsm	mgCa/kgsm
Górnśląski Okręg Przemysłowy			
Dąbrowa Górnicza	z poletka	12786	31848
Siemianowice	z poletka	11436	8354
Tychy	z poletka	7690	16710
Piekary Śląskie	recykulowany	6502	33585
Rejony nieuprzemysłowione			
Zakopane	z poletka	5680	9550
Antonin	z osadnika	1520	3230
Rogoźno koło Grudziądza	recykulowany	6270	25680

Śląskich. W pozostałych próbkach odbiegał on bardzo wyraźnie od zalecanej wartości. Wyjątkowo niekorzystną wartość tego stosunku stwierdzono w wodach pobranych w rejonach podgórskich (Zakopane, okolice Żywca).

Zakresy stężeń jonów wapnia i magnezu w osadach ściekowych (tab.2) z wybranych polskich oczyszczalni wynosiły odpowiednio 3+34 gCa/kgsm i 1,5+12 gMg/kgsm. Zakresy stężeń nie odbiegały istotnie od stężeń tych jonów w osadach ściekowych w innych krajach [10,12]. Zaobserwowano dodatnią korelację pomiędzy stężeniami tych pierwiastków w osadach i wodach do picia pochodzących z tych samych terenów (rys.1 i 2).



Rys. 1. Występowanie wapnia w wodach i osadach z wybranych terenów



Rys. 1. Występowanie magnezu w wodach i osadach z wybranych terenów

Szczególnie wysoką zawartość magnezu i wapnia stwierdzono w osadach ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków w Siemianowicach Śląskich i Dąbrowie Górniczej. W osadach tych, jak wynika z literatury [16], stwierdzono równocześnie niską zawartość sumy jonów ołowiu i kadmu, poniżej wartości dopuszczalnych, zarówno w Polsce jak i większości krajów europejskich. Zawartość ta wahała się dla osadów pochodzących z Górnego Śląska w granicach od 290 do 470 miligramów sumy jonów Pb²⁺ i Cd²⁺ na kilogram suchej masy osadu, natomiast dla osadów spoza Śląska (Zakopane, Antonin, Rogoźno) – 30+100 mg/kgsm [16].

Podsumowanie

Ze względu na szczególną rolę wody do picia, jako źródła magnezu w diecie, wydaje się konieczne zwrócenie uwagi na niską zawartość tego jonu w wodach dostarczanych do sieci wodociągowych. W większości badanych wód do picia stężenie jonów magnezu nie przekraczało zalecanego stężenia, tj. 30 gMg/m³. Fakt ten powinien być brany pod uwagę jako jedna z przyczyn powstawania pierwotnych niedoborów magnezu, stwierdzanych dość powszechnie u mieszkańców naszego kraju, szczególnie w najmłodszych grupach wiekowych. Ponadto wykazano, że stosunek stężeń jonów wapnia i magnezu był znacznie zróżnicowany i oprócz wód z miejscowości Myszków, Repty Śląskie i Siemianowice odbiegał znacznie od zalecanego, fizjologicznego stosunku tych stężeń, wynoszącego około 1.

Osady pochodzące z największych oczyszczalni ścieków z rejonu GOP-u wykazywały znaczną zawartość magnezu i wapnia. Biorąc to pod uwagę można przyjąć, że wykorzystanie osadów ściekowych do nawożenia pól uprawnych oraz terenów zielonych stworzyłoby możliwość wzbogacenia gleb w magnez i wapń – jednych z najważniejszych biopierwiastków, szczególnie na terenach o ich wysokim deficycie.

LITERATURA

1. J. ALEKSANDROWICZ, A. B. SKOTNICKI: Rozpoznanie i leczenie stanów chorobowych wywołanych zaburzeniami metabolizmu magnezu. *Świat Med.*, 1991, nr 1(37), ss. 7–14.
2. B. M. ALTURA: Introduction: Importance of Mg in physiology and medicine and the need for ion selective electrodes. *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, 1994, Vol. 54, Suppl. 217, pp. 5–9.
3. J. DURLACH: Magnez w praktyce klinicznej. PZWL, Warszawa, 1991.
4. J. ALEKSANDROWICZ, K. RADOMSKA, A. GRACZYK, J. KONARSKI: Badania zawartości magnezu i wapnia w populacji polskiej na podstawie analizy włosów. *Biul. Magnezol.*, 1991, nr 2, ss. 23–35.
5. J. KRZEWICKI: Magnez w organizmie człowieka. *Pol. Tyg. Lek.*, 1989, nr 30–31, ss. 732–735.
6. R. A. REINHART: Magnesium metabolism. A review with special reference to the relationship between intracellular content and serum levels. *Arch. Intern. Med.*, 1988, Vol. 148, pp. 2415–2420.
7. L. KŁOSIEWICZ-LATOSZEK: Niedobór magnezu a choroby serca. *Żyw. Człow. Metabol.*, 1993, nr 20, ss. 374–380.
8. C. Y. YANG, I. F. CHIN, T. N. WANG, C. H. LEE: Relationship between water hardness and coronary mortality in Taiwan. *J. Toxicol. Environ. Health.*, 1996, Vol. 49, No 1, pp. 9–20.
9. J. KRZEWICKI: Własne doświadczenia w oznaczaniu zawartości magnezu w wodzie i płynach ustrojowych. *Biul. Magnezol.*, 1991, nr 2, ss. 16–20.
10. J. BORTLISZ, R. KRONE: Multielement-Bestimmungen von Schlamm und Boden durch Atomimmissionspektrometrie. *Gewässer, Wasser, Abwasser*, 1984, Vol. 65, S. 299–308.
11. G. NOWAK, J. WIERZBOWSKA, A. KLASA: Zawartość magnezu, wapnia, strontu i baru w osadach z oczyszczalni ścieków na terenie Pojezierza Mazurskiego oraz w recyrkulowanej nim glebie. *Biul. Magnezol.*, 1996, nr 2, ss. 12–16.
12. H. XIU, R. TAYLOR: Comparison of extractants for available sludge-borne metals: A residual study. *Water, Air, Soil Pollut.*, 1991, Vol. 57–58, pp. 913–916.
13. L. STAROSTIN, Z. WITKIEWICZ: Environmental water samples preparation for chemical analysis. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 1995, Vol. 39, No. 2, pp. 263–279.
14. C. K. MANN, J. H. YOE: Spectrophotometric determination of magnesium with sodium 1-azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethylcarboxyanilido)-naphthalene-1'-(2-hydroxybenzene-5-sulfonate). *Anal. Chem.*, 1956, Vol. 28, No. 2, pp. 202–205.
15. T. WIELKOSZYŃSKI, K. TYRPIEŃ, D. BODZEK: Zawartość magnezu w wodach pitnych Górnego Śląska oraz wybranych wodach mineralnych i stołowych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1997, XXX, nr 4, ss. 291–297.
16. D. BODZEK, B. JANOSZKA, M. BODZEK, E. ŁOBOS: Heavy metals in sewage sludges from selected sewage treatment plants of Upper Silesia (Poland). *Vom Wasser*, 1996, Vol. 86, pp. 113–126.
17. Ergebnisse der ATV-Klärschlamm umfrage. *GWF*, 1998, 3, S. 118.

Magnesium and Calcium Contents in Water Samples and Wastewater Sludge Specimens Collected in the Upper Silesian Region

Magnesium and calcium ion concentrations were determined in drinking water and wastewater sludge samples coming from the industrialized Upper Silesian Region and (for comparative purposes) from different non-industrialized background areas. Mg²⁺ and Ca²⁺ concentrations in water samples were measured by spectrophotometry (Mg²⁺ concentration in the reaction with the Mann and Yoe agent, and Ca²⁺ concentration in reaction

with metalphthalein). In wastewater sludge, Mg²⁺ and Ca²⁺ content was determined by AAS. The concentration of Mg²⁺ in the water samples was generally below the recommended value of 30 gMg/m³. In sludge samples, the concentrations of both the ions were noticeably high, thus making the investigated sludge suitable for agricultural uses, provided that the concentration of heavy metals is within the range of permissible values.