

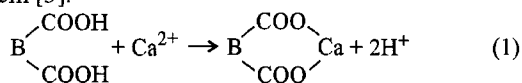
Agnieszka Kolanek, Tadeusz Kowalski

Wpływ procesów biochemicznych na stężenia związków wapnia i magnezu w wodach

Stężenia związków wapnia i magnezu w wodach rzecznych zależą od wielu czynników, m.in. od budowy geologicznej zlewni oraz stopnia jej zagospodarowania. Wody opadowe wnikać w grunt rozpuszczają złoża mineralne, np. dolomity, zasilając w ten sposób wodę w związki wapnia i magnezu. Na terenach upraw rolniczych, które są zazwyczaj nawożone związkami zawierającymi wapń i magnez, infiltrujące wody opadowe będą również wzbogacane w te kationy. Na terenach, na których grunty orne nie są wykorzystywane rolniczo, wody opadowe będą zasilane w mniejszym stopniu w wapń i magnez. W takim wypadku może postępować degradacja gruntów, polegająca np. na ich bielcowaniu w wyniku stopniowego wypłukiwania przez kwaśne opady związków wapnia i magnezu oraz substancji humusowych, w tym również zakumulowanych metali ciężkich [1].

Czynnikami wpływającym na stężenia związków wapnia i magnezu w wodach rzecznych są także procesy zachodzące w wyniku odprowadzania do nich zanieczyszczeń organicznych obecnych w ściekach [2], co prowadzi najczęściej do ubytku związków wapnia i magnezu. Zjawiska te związane są z przebiegającymi w wodach procesami biochemicznego utleniania oraz z obecnymi tam substancjami humusowymi. Bakterie rozwijające się w zanieczyszczonych wodach mają polisacharydową otoczkę o zmiennej zawartości grup karboksylowych i aminowych, przy czym ładunek elektryczny bakterii jest ujemny. Grupy karboksylowe wiążą kationy, między innymi wapń i magnez, co powoduje biokoagulację wraz z zaadsorbowanymi na powierzchni zanieczyszczeniami. Procesy biochemiczne przebiegające w wodach wpływać będą na skład fizyczno-chemiczny wód. W ich wyniku może nastąpić spadek zawartości zanieczyszczeń organicznych, czego wyrazem jest zmniejszenie BZT₅, utlenialności i stężenia ogólnego węgla organicznego. W wyniku przebiegających procesów nityfikacji następuje utlenianie azotu amonowego do azotanowego, a wcześniej zachodzą procesy amonifikacji, w wyniku których może wzrosnąć stężenie azotu amonowego. W strefie przydennej mogą również przebiegać procesy denityfikacji. Rozwój biomasy organicznej w wyniku przebiegających procesów biochemicznego utleniania wiązać się będzie z poborem azotu amonowego z wody. Wszystkie te zjawiska będą wpływać na zasadowość wody, powodując zmianę jej wartości:

– procesy biokoagulacji w wyniku wiązania kationów wapnia i magnezu na powierzchni błony komórkowej zgodnie z równaniem [3]:



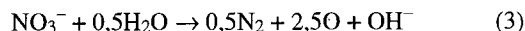
spowodują obniżenie zasadowości, równe liczbie gramorównoważników związanych metali,

– nityfikacja przebiegająca zgodnie z równaniem [4]:



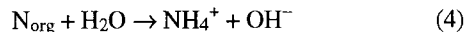
spowoduje obniżenie zasadowości o 0,142 mval na 1 mg NH_4^+ ,

– denityfikacja przebiegająca według równania:



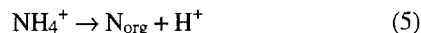
spowoduje wzrost zasadowości o 0,071 mval na 1 g NO_3^- ,

– amonifikacja przebiegająca zgodnie z równaniem:



spowoduje wzrost zasadowości o 0,071 mval na 1 g N_{org} ,

– wiązanie azotu amonowego przez wytwarzającą się biomasę bakterii zgodnie z równaniem:



spowoduje obniżenie zasadowości o 0,071 mval na 1 g NH_4^+ .

Substancje humusowe obecne w wodach powierzchniowych mają duży wpływ na stężenia związków wapnia i magnezu. Wynika to z ich właściwości fizyczno-chemicznych. Substancje humusowe charakteryzują się między innymi zdolnością do wiązania kationów, w tym wapnia i magnezu. Energię wejścia do kompleksu humusowego, np. dla kwasów huminowych, obrazuje następujący szereg [5]:



Energię wyjścia z kompleksu humusowego obrazuje ten sam szereg w odwrotnym kierunku.

Przeprowadzone badania wykazały, że substancje humusowe występujące w wodach Oławy i Odry charakteryzują się większym powinowactwem do kationów magnezu niż wapnia. Substancje humusowe w tych samych próbkach wody wiązały po dawkowaniu obojętnych soli wapnia (CaCl_2) i magnezu (MgSO_4) od 1,3-krotnie (Odra) do 1,9-krotnie (Oława) więcej kationów magnezu niż wapnia [6].

Na powierzchni substancji humusowych wiązane są przez grupy karboksylowe głównie kationy wapnia i magnezu oraz ewentualnie kationy glinu i produkty jego hydrolizy. W warstwie dyfuzyjnej wiązane są również wyżej wymienione kationy, w tym jednowartościowe, np. sodu. Warstwa dyfuzyjna kontaktuje się z roztworem wodnym, w którym dominują w jej bezpośrednim sąsiedztwie kationy oraz w mniejszej ilości – aniony. Ilość kationów związanych w omawianych warstwach zależy od pH, które decyduje o stopniu dysocjacji grup karboksylowych i fenolowych. W tych warstwach – zgodnie

z koncepcją równowagi membranowej Donnana – muszą być spełnione dwa warunki, tj. równości potencjału chemicznego elektrolitu i elektroobjętości w każdym punkcie układu. Stąd stężenia kationów w poszczególnych warstwach można zapisać następująco [7]:

$$\frac{[H^+]_D}{[H^+]_S} = \frac{[M^+]_D}{[M^+]_S} = \left(\frac{[M^{2+}]_D}{[M^{2+}]_S} \right)^{1/2} = \left(\frac{[M^{3+}]_D}{[M^{3+}]_S} \right)^{1/3} \quad (7)$$

Z relacji tych wynika, że zmiane stężenia kationów w roztworze (S) musi towarzyszyć odpowiednia zmiana w warstwie dyfuzyjnej (D).

Następnym czynnikiem wpływającym na stężenia związków wapnia i magnezu jest stosunek molowy Ca/Mg w wodzie [8]. Zgodnie z szeregiem obrazującym kolejność wejścia do kompleksu humusowego (6) oraz z uzyskanymi wynikami badań [6], w wodach Odry i Oławy magnez charakteryzował się większym powinowactwem niż wapń i znajdował się po lewej stronie w stosunku do wapnia w szeregu (6). Kolejność wejścia (albo energii wejścia) można zmieniać, zwiększając odpowiednio stężenie któregoś z kationów, jak to ma miejsce w procesie wymiany jonowej. Chcąc wyprzeć z jonitu kation znajdujący się po lewej stronie od niego (6) stężenie kationów powinno być 2-3-krotnie wyższe niż stężenie jonu wymienianego [9]. Tak więc wartość stosunku jonowego Ca/Mg będzie wpływać na procesy wymiany kationów, jak to ma miejsce podczas koagulacji [10]. Na stabilność substancji humusowych w wodach ma wpływ stan równowagi międzyfazowej, który obrazuje m.in. potencjał elektrokinetyczny (ζ) oraz gęstość powierzchniowa ujemnego ładunku kompleksu, którą można opisać równaniem [11]:

$$\delta_p = \left(\frac{C_T}{K_{1C}[H^+] + [Ca^{2+}] + 1} \right) (K_{2C}[Ca^{2+}] - 1) \quad (8)$$

gdzie:

C_T – całkowita ilość miejsc aktywnych

K_{1C} – stała dysocjacji grup funkcyjnych kompleksu humusowego (grupy karboksylowe i fenolowe)

K_{2C} – stała nietrwałości kompleksu substancji humusowych wapnia lub magnezu

Z równania (8) wynika, że gęstość powierzchniowa ładunku kompleksu zależy od stężenia substancji humusowych, pH oraz stężenia związków wapnia lub magnezu w wodzie.

Celem niniejszej pracy było wykazanie wpływu procesów biochemicznego utleniania zanieczyszczeń organicznych i substancji humusowych na stężenia związków wapnia i magnezu w wodach zanieczyszczonych.

Tabela 1. Stężenia związków wapnia i magnezu oraz wartości stosunków Ca/Mg

Pochodzenie wody	Średnie stężenie, °lw		Ca/Mg	Ca/Mg*
	Ca	Mg		
Odra	10,00	4,57	2,19	2,20
Oława + woda infiltracyjna	12,27	3,22	3,81	4,00
Odra	8,31	4,23	1,96	1,95
Odra	9,30	3,36	2,77	3,00
Odra	9,20	3,60	2,56	2,55
Oława	15,00	4,00	3,75	4,00
Oława	14,57	4,10	3,55	3,60
Odra	8,01	3,33	2,41	2,40
Odra	10,23	4,73	2,16	2,15
Odra	8,87	3,68	2,41	2,50

*Wartości równowagowe wyznaczone doświadczalnie

Badania przeprowadzono na wodach pobranych z Odry w przekroju Wrocławia (263 km) i Oławy (próbki pobierano 1 km przed ujściem do Odry). Próbkę ścieków po sedymentacji o objętości 0,75 dm³ i 1,5 dm³ uzupełniono do 10 dm³ badaną wodą. Próbkę badanej wody oraz z dodatkiem ścieków napowietrzano w stałej temperaturze z intensywnością 6 dm³/h, nie powodującą wymieszania zawartości pojemnika. Co dwie doby w próbkach wody po sedymentacji wykonano podstawową analizę fizyczno-chemiczną (BZT₅, utlenialność, OWO, wapń, magnez, twardość ogólna). Badane wody charakteryzowały się podobnym stopniem zanieczyszczenia organicznego. Zawartość kwasów huminowych wynosiła 2÷7 g/m³, a barwa 15÷80 gPt/m³.

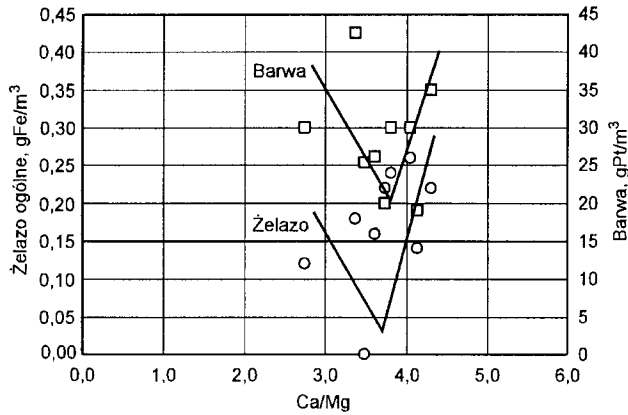
Dyskusja wyników

Równowaga wapniowo-magnezowa kompleksu humusowego

Pojęcie równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu humusowego jest umowne, ponieważ zależy głównie od stężeń związków wapnia i magnezu w danej wodzie. Jest to – inaczej mówiąc – także stężenie wapnia w stosunku do magnezu lub stosunek molowy Ca/Mg, przy którym, jak stwierdzono dla badanych wód Odry i Oławy, występowała równowaga energii wejścia i wyjścia tych kationów z kompleksu humusowego. Jeżeli stosunek molowy Ca/Mg był mniejszy od równowagowego, to kationy wapnia i magnezu będą wchodzić i wychodzić z kompleksu humusowego zgodnie z szeregiem (6). Jeżeli ten stosunek będzie większy od równowagowego, to kation wapnia znajdzie się po lewej stronie kationu magnezu, czyli będzie się charakteryzował większą energią wejścia i mniejszą energią wyjścia od tego kationu, czyli wystąpi tzw. efekt stężeniowy.

Wartość stosunku molowego Ca/Mg, dla którego występuje równowaga wapniowo-magnezowa można wyznaczyć kilkoma metodami. Jedną polega na określeniu zmian stężeń związków wapnia i magnezu w wyniku koagulacji koagulantem żelazowym lub glinowym. Należy wykonać co najmniej 10 testów koagulacji w próbkach wody pobranej w odstępach tygodniowych, a następnie opracować zależności zmian stężeń związków wapnia i magnezu od wartości stosunku molowego Ca/Mg. Wartość tego stosunku, przy którym występuje minimalny ubytek lub przyrost interesujących kationów jest stosunkiem równowagowym [10,12]. Inną metodą polega na wykonaniu zależności intensywności barwy, stężenia żelaza (co najmniej 10 analiz fizyczno-chemicznych w odstępach tygodniowych) od wartości stosunku molowego Ca/Mg dla danej wody. Punkt równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu humusowego występuje dla wartości stosunku Ca/Mg, przy którym stwierdzono minimalną intensywność barwy i minimalne stężenie żelaza lub w punkcie przegięcia krzywych obrazujących stężenie żelaza i intensywność barwy w funkcji stosunku Ca/Mg (rys.1) [10,12].

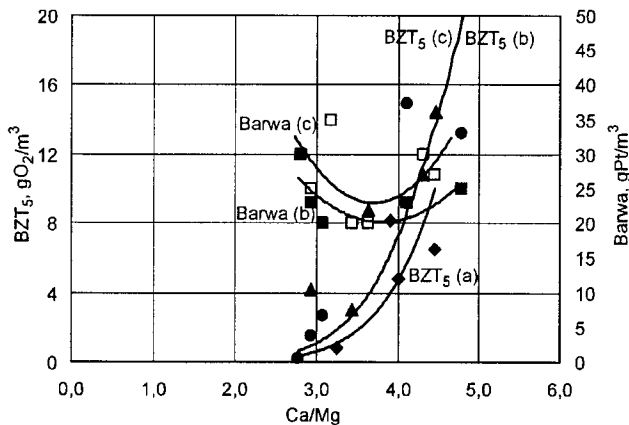
Kolejna metoda opiera się również na analizach fizyczno-chemicznych (co najmniej 10 analiz w odstępach tygodniowych), dla których oblicza się średnie wartości stężenia molowego lub równoważnikowego związków wapnia i magnezu i następnie stosunek Ca/Mg. Wyznaczona w ten sposób wartość stosunku molowego Ca/Mg odpowiada w przybliżeniu wartości równowagowej (tab.1). Ustalona w ten sposób wartość stosunku molowego Ca/Mg, przy którym występuje równowaga wapniowo-magnezowa kompleksu humusowego wynosiła dla Odry 2÷3, a dla Oławy ≥3,5 [13].



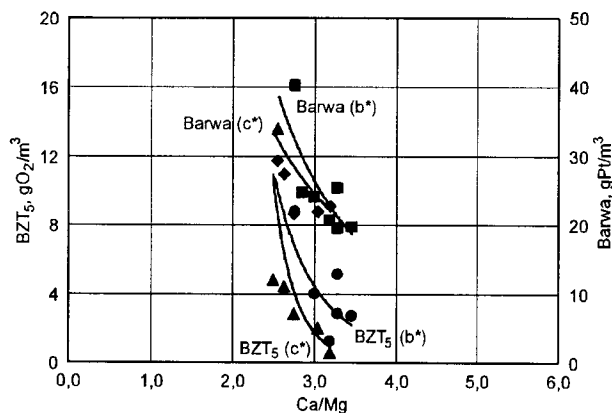
Rys. 1. Zależność stężenia żelaza i barwy wody od stosunku molowego Ca/Mg

Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące procesom biochemicznego utleniania

Bakterie rozwijające się w wodach zanieczyszczonych ulegają bioagregacji, w wyniku neutralizacji ujemnego ładunku otoczki polisacharydowej poprzez wiązanie z roztworu kationów wapnia i magnezu. Tak więc przebieg procesów biochemicznego utleniania powoduje ubytek z roztworu kationów dwuwartościowych. W zależności od stężeń związków wapnia i magnezu w wodach Odry i Oławy podczas przebiegu procesów biochemicznego utleniania, czego wyrazem był spadek BZT₅, wartość stosunku molowego Ca/Mg rosła lub malała, jak to miało miejsce w wypadku napowietrzanych próbek wody z Odry (rys. 2 i 3). Malała również intensywność barwy wody, podobnie jak BZT₅.

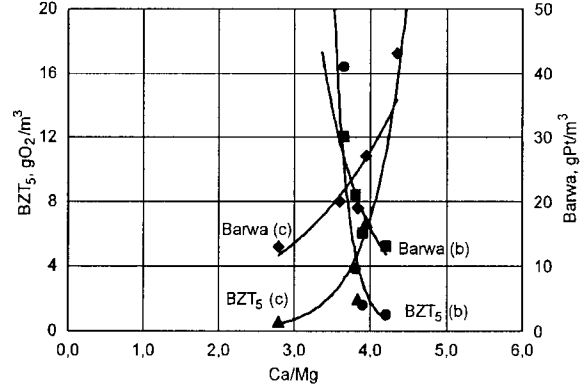


Rys. 2. Zależność BZT₅ i barwy wody od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzonych próbkach wody z Odry (a – bez ścieków, b – +0,75 dm³ ścieków, c – +1,50 dm³ ścieków)



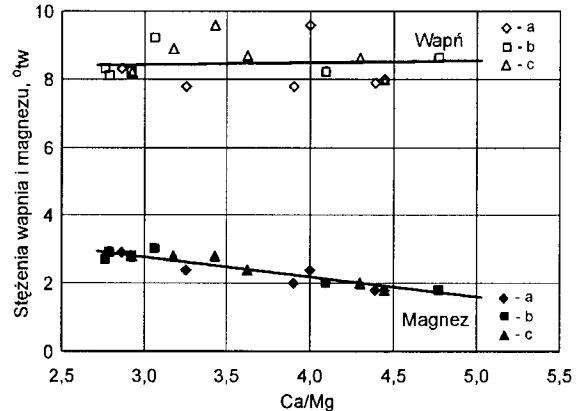
Rys. 3. Zależność BZT₅ i barwy wody od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzonych próbkach wody z Odry (b* – +0,75 dm³ ścieków, c* – +1,50 dm³ ścieków)

Na przebieg zmian stosunku molowego Ca/Mg miał również wpływ wapń i magnez wprowadzony do wód wraz ze ściekami. W wypadku jednej z serii badań wód z Oławy (0,75 dm³ ścieków w 10 dm³ próbki) wartość stosunku Ca/Mg ustaliła się poniżej równowagowego, a w wyniku procesów biochemicznego utleniania nastąpił jego przyrost, natomiast dla dwukrotnie większej ilości ścieków (1,5 dm³ w 10 dm³ próbki) wartość stosunku Ca/Mg ustaliła się powyżej równowagowego, a w efekcie końcowym nastąpił jego spadek (rys. 4).

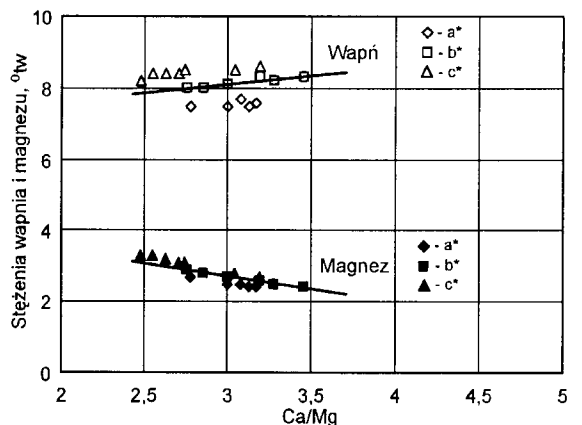


Rys. 4. Zależność BZT₅ i barwy wody od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzonych próbkach wody z Oławy (b – +0,75 dm³ ścieków, c – +1,50 dm³ ścieków)

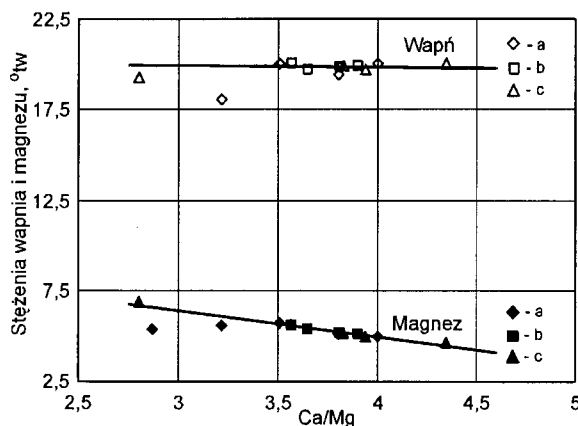
Jeżeli wartość stosunku Ca/Mg rosła w trakcie procesów biochemicznego utleniania, to malało wówczas stężenie związków magnezu, a zawartość związków wapnia była stała lub ulegała nieznacznym wahaniom. Jeżeli było odwrotnie, to stężenie związków magnezu rosło, a zawartość związków wapnia zmieniała się w niewielkim zakresie (rys. 5–7).



Rys. 5. Zależność stężeń wapnia i magnezu od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzonych próbkach wody z Odry (a – bez ścieków, b – +0,75 dm³ ścieków, c – +1,50 dm³ ścieków)



Rys. 6. Zależność stężeń wapnia i magnezu od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzonych próbkach wody z Odry (a* – bez ścieków, b* – +0,75 dm³ ścieków, c* – +1,50 dm³ ścieków)



Rys. 7. Zależność stężeń wapnia i magnezu od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzonych próbkach wody z Oławy (a – bez ścieków, b – +0,75 dm³ ścieków, c – +1,50 dm³ ścieków)

Zmiany stosunku molowego Ca/Mg w trakcie przebiegu procesów biochemicznego utleniania wynikały z właściwości fizyczno-chemicznych substancji humusowych. Jeżeli po wprowadzeniu ścieków do wody stosunek molowy Ca/Mg był mniejszy od równowagowego, to ubytek dwuwartościowych kationów, tj. wapnia i magnezu, w wyniku rozwoju bakterii prowadził – zgodnie z zasadą Donnana – do wyrównania stężeń tych kationów w warstwie dyfuzyjnej (D) kompleksu humusowego ze stężeniem w roztworze (S) wg równania (7). W wyniku nastąpiło uwolnienie kationów o wyższej energii wyjścia z kompleksu humusowego, tj. wapnia zgodnie z szeregiem (6), powodując tym samym obniżenie w warstwie dyfuzyjnej (D) wartości stosunku Ca/Mg. Następstwem tego było wejście kationów Mg^{2+} do warstwy adsorpcyjnej kompleksu humusowego, co z kolei doprowadziło do wejścia kationów Mg^{2+} z roztworu (S) do warstwy dyfuzyjnej kompleksu humusowego, zgodnie z szeregiem (6), aż do ustalenia się stanu równowagi. Ilość kationów magnezu, które weszły do kompleksu odpowiadała równoważnikowo ilorazowi stężeń kationów wapnia, które wyszły z warstwy adsorpcyjnej i równowagowego stosunku molowego Ca/Mg. W wyniku stężenie związków wapnia w wodzie pozostało stałe lub zmalało w niewielkim stopniu, a magnezu w zasadzie zawsze zmalało (rys.5–7), przy czym wartość stosunku molowego Ca/Mg wzrosła. W efekcie zmalała gęstość powierzchniowa ładunku kompleksu (δ_p), a tym samym jego stabilność, czego wyrazem był spadek intensywności barwy wody (rys.2–4).

Jeżeli w wyniku wprowadzenia ścieków do wody stosunek molowy Ca/Mg był większy od równowagowego, to ubytek związków wapnia i magnezu w wodzie, spowodowany rozwojem bakterii, prowadził – zgodnie z zasadą Donnana (7), szeregiem (6) oraz tzw. efektem stężeniowym – do wyjścia z warstwy dyfuzyjnej kompleksu kationów Mg^{2+} . W efekcie w wodzie wzrosło stężenie związków magnezu i zmalała wartość stosunku molowego Ca/Mg. Wyjście kationów magnezu z warstwy dyfuzyjnej doprowadziło do wzrostu wartości stosunku Ca/Mg, wymuszając najprawdopodobniej wejście kationów Ca^{2+} z warstwy dyfuzyjnej do adsorpcyjnej kompleksu, powodując tym samym również spadek gęstości powierzchniowego ładunku kompleksu (8), a także obniżając jego stabilność, czego wyrazem był spadek intensywności barwy wody w obu wypadkach (rys.2 i 3).

Zjawiska ustalania się równowagi wapniowo-magnezowej w kompleksie humusowym w wyniku ubytku związków wapnia i magnezu wywołanego procesami biodegradacji doprowadziły do tego, że wartość stosunku molowego Ca/Mg ulegała

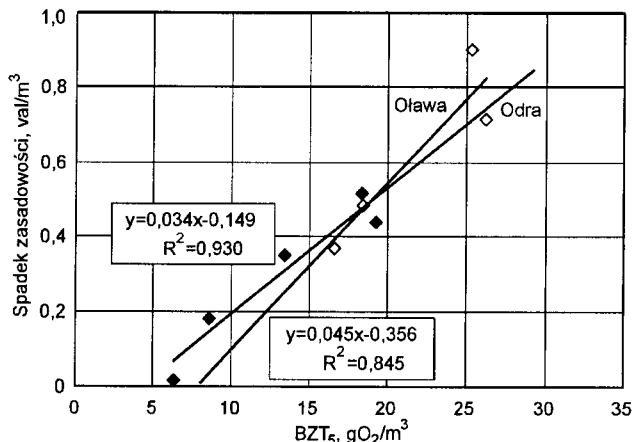
zmianom, zbliżając się do równowagowego. Działo się to niezależnie od tego, czy w rezultacie wprowadzenia ścieków do wody wartość tego stosunku ustaliła się poniżej czy powyżej równowagowego. W wyniku tego stosunek molowy Ca/Mg, obliczony na podstawie średnich stężeń związków wapnia i magnezu, odpowiadał w przybliżeniu równowagowemu (tab.1). W stanie równowagi wapniowo-magnezowej kompleks humusowy był całkowicie stabilny, gdyż w małym stopniu wiązał z wody wapń lub magnez [13].

Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące biokoagulacji

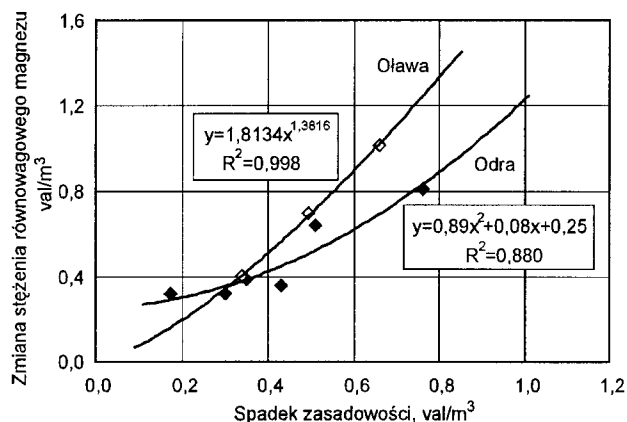
W wyniku wiązania kationów przez grupy czynne, np. grupy karboksylowe otoczki polisacharydowej komórki bakterii, następuje spadek zasadowości wody w ilości równoważnikowej związanego kationu (1). Z bilansu zmian zasadowości związanych z procesami przemian związków azotowych (nityfikacja, denityfikacja, wiązanie azotu amonowego przez biomase, amonifikacja) wynika, że z różnicy wyjściowej (po wymieszaniu wody ze ściekami) i końcowej zasadowości wody można określić ubytek zasadowości, wynikający z wiązania kationów wapnia i magnezu przez biomasę bakteryjną.

Na rysunku 8 przedstawiono zależność spadku zasadowości od wartości wyjściowego BZT₅. Uzyskana zależność była liniowa i pozwoliła na ilościowe powiązanie zmian zasadowości wody od wartości BZT₅, która wg badań wynosiła przeciętnie 0,04 val/gO₂. Podobnej zależności nie uzyskano dla utlenialności, co było związane z faktem, że stosunek utl./BZT₅ w próbkach wody z Oławy był większy, a w próbach wody z Odry mniejszy od jedności, przy podobnej utlenialności obu wód po dodaniu ścieków. Wskazuje to na występowanie w wodach Odry czynników hamujących procesy biochemicznego rozkładu. Ponadto w wyniku procesu biokoagulacji nastąpił również ubytek innych zanieczyszczeń organicznych niż biodegradowalne, w tym również substancji humusowych. Uzyskana zależność (rys.8) wskazuje więc na ścisły związek procesów biokoagulacji z kinetyką biochemicznego rozkładu substancji organicznych. 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.

Na rysunku 9 przedstawiono zależność zmian stężenia (przyrostu lub ubytku) kationów Ca^{2+} i Mg^{2+} od spadku zasadowości wywołanego procesami biokoagulacji. Równoważne stężenia tych kationów określono na podstawie przyrostu



Rys. 8. Wpływ BZT₅ na spadek zasadowości wody w wyniku biokoagulacji w napowietrzonych próbkach wód powierzchniowych



Rys. 9. Wpływ spadku zasadowości wody w wyniku biokoagulacji na zmianę stężenia równowagowego magnezu w napowietrzanych próbkach wód powierzchniowych

stężenia magnezu, jeżeli stosunek molowy Ca/Mg małał, bądź iloczynu ubytku stężenia magnezu i równowagowego stosunku molowego Ca/Mg dla badanej wody. Uzyskane zmiany równowaznego stężenia magnezu i odpowiadające mu spadki zasadowości były w przybliżeniu jednakowe, co wskazuje na ściśle powiązanie procesów ubytku kationów wapnia i magnezu, wywołanego biokoagulacją, ze zjawiskami związanymi z ustaleniem się równowagi w kompleksie humusowym.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że na stężenia związków wapnia i magnezu w wodach zanieczyszczonych mają wpływ procesy biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych oraz towarzyszące im procesy biokoagulacji, w wyniku których kationy wapnia i magnezu wiązane są przez otoczkę polisacharydową bakterii. Ubytek kationów wapnia i magnezu powoduje ustalenie się nowego stanu równowagi tych kationów w warstwie podwójnej kompleksu humusowego i w wodzie. W wyniku tych zjawisk stężenie związków wapnia waha się, lecz nie ulega zasadniczym zmianom. Procesy te wpływają pośrednio także na stężenie związków magnezu. Jeżeli w wyniku wprowadzenia ścieków do wody wartość stosunku molowego Ca/Mg ustali się poniżej wartości równowagowej wapnia i magnezu w kompleksie, to stężenie magnezu maleje w miarę przebiegu procesów biochemicznego rozkładu. W wypadku, gdy wartość tego stosunku po wprowadzeniu ścieków do wody będzie większa od wartości równowagowej, stężenie magnezu będzie rosłać. W wyniku tych procesów wartość stosunku molowego Ca/Mg w badanych wodach wahała się w granicach wartości równowagi

wapniowo-magnezowej kompleksu. Przeprowadzone badania potwierdziły jonowy charakter procesów biokoagulacji, gdyż zmiana stężeń kationów wapnia i magnezu, wywołana tymi procesami, odpowiadała równoważnikowo zmianie zasadowości wody.

LITERATURA

1. T. KOWALSKI: Wpływ degradacji gleb przez zanieczyszczenia atmosferyczne na skład wód na przykładzie Białej Głucholskiej. *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. J. B. FEIN, J. BOILY, K. GÜCLÜ, E. KAULBACH: Experimental study of humic acid adsorption onto bacteria and Al-oxide mineral surfaces. *Env. Sci. Technol.*, 1996, No. 3, pp. 1902–1910.
4. J. BEVER, A. STEIN, H. TEICHMAN: Zaawansowane metody oczyszczania ścieków. Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 1997.
5. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz ich wpływ na usuwanie badanych metali z wody. *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej*, monografia nr 23, Wrocław 1985.
6. T. KOWALSKI, D. TURKIEWICZ: Wpływ dawek soli wapnia i magnezu na przebieg koagulacji domieszek wód siarczanem glinu. *Ochrona Środowiska*, 1999, nr 4(75), ss. 29–32.
7. E. TIPPING, C. WOOF, M. A. HURLEY: Humic substances in acid surface waters; Modelling aluminium binding, contribution to ionic charge-balance and control of pH. *Water Res.*, 1991. Vol. 25, No. 4, pp. 425–435.
8. T. KOWALSKI: Wpływ właściwości chemicznych zanieczyszczeń wód na dobór koagulantów. *Ochrona Środowiska*, 1995, nr 4(59), ss. 3–8.
9. T. WINNICKI: Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska. Arkady, Warszawa 1978.
10. T. KOWALSKI: Analiza zjawisk zachodzących podczas oczyszczania wód powierzchniowych w procesie koagulacji solami żelazowymi i filtracji przez złożo dolomitowe. *Ochrona Środowiska*, 1993, nr 1–2(48–49), ss. 45–51.
11. D. HEIL, G. SPOSITO: Organic matter role in illitic soil colloids flocculation. *Soil Science Society of America*, 1993, Vol. 57, pp. 1246–1253.
12. T. KOWALSKI: Zastosowanie dolomitów do uzdatniania wód. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995.
13. T. KOWALSKI: Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące koagulacji zanieczyszczeń wód powierzchniowych solami glinu i żelaza. *Ochrona Środowiska*, 2000, nr 2(77), ss. 15–19.

On the Contribution of Biochemical Processes on Calcium and Magnesium Concentration in Water

Biochemical oxidation and concomitant biocoagulation phenomena were found to produce loss of calcium and magnesium cations in treated water, thus contributing to the stabilization of a new Ca–Mg equilibrium in the double layer of the humus complex. As a result, calcium concentration in the investigated water varied only negligibly. The effect of biochemical processes

on magnesium concentration was an indirect one. If after sewage addition the Ca/Mg molar ratio value stabilized below the Ca–Mg equilibrium in the humus complex, magnesium concentration decreased in the course of the biochemical degradation process. If the said ratio value was greater than the equilibrium value, magnesium concentration increased.