

Česká zemědělská univerzita v Praze



Fakulta životního prostředí

Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování

Bakalářská práce

Chemické formy fosforu v souvislosti s eutrofizací prostředí

Vladimír Kučera

Vedoucí:

Doc. Mgr. Marek Vach, PhD.

Praha 2008

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci na téma „Chemické formy fosforu v souvislosti s eutrofizací prostředí“ vypracoval sám pod vedením Doc. Mgr. Marka Vacha, PhD. a že jsem použil pouze ty prameny, jenž jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Praze, duben 2008

Vladimír Kučera

Rád bych tímto poděkoval Doc.Vachovi za poskytnuté konzultace v dané problematice, za odborné vedení při vypracovávání mé bakalářské práce a v neposlední řadě za velmi vstřícný přístup.

Abstrakt

Fosfor se v ekosystému vyskytuje vázaný v chemických sloučeninách, nejčastěji ve formě aniontu PO_4^{3-} , je součástí anorganických i organických sloučenin. Nadbytek fosforu ve vodním prostředí způsobuje zvyšování eutrofizace, které má za následek přemnožení sinic a s ním spojené environmentální problémy, jako produkce cyanotoxinů a různých alergenů. Analýza na stanovení fosforu je založena na chemickém rozložení sloučenin fosforu na orthofosforečnany PO_4^{3-} , jejich následnému převodu na fosfomolybdenovou modř a vyhodnocení pomocí absorpční spektrofotometrie.

Klíčová slova: fosfor, eutrofizace, koloběh fosforu, cyanobakterie, chemická analýza

Abstract

Phosphorus occurs in the ecosystem bound in chemical organic and inorganic compounds. Most often in the form PO_4^{3-} anion. Abundance of the phosphorus in water environment evokes the eutrophication increase which means overbreeding of the cyanobacteria and relating environmental problems like production of the cyanotoxins and allergens. Chemical analysis of the phosphorus is based on the decomposition of phosphorus compound to phosphates PO_4^{3-} and their determination with using the spectrophotometric methods.

Keywords: phosphorus, eutrophication, phosphorus cycle, cyanobacteria, chemical analysis

Obsah

ÚVOD	6
1. ZPŮSOBY VSTUPU FOSFORU DO PROSTŘEDÍ.....	7
1.1 PŘIROZENÉ ZDROJE FOSFORU	7
1.2 ANTROPOGENNÍ ZDROJE FOSFORU	7
2. CHEMICKÉ FORMY FOSFORU V PROSTŘEDÍ.....	9
3.1 ZÁKLADNÍ CHEMICKÉ VLASTNOSTI FOSFORU	9
3.2 FOSFOR VÝZNAMNÝ V CHEMII PROSTŘEDÍ.....	11
3.3 VLIV ENVIRONMENTÁLNÍCH PARAMETRŮ NA MOBILITU FOSFORU VE VODNÍM PROSTŘEDÍ.....	15
4. KOLOBĚH FOSFORU	16
4.1 GLOBÁLNÍ KOLOBĚH FOSFORU.....	16
4.2 KOLOBĚH FOSFORU VE SLADKOVODNÍM PROSTŘEDÍ	17
4.3 KOLOBĚH FOSFORU V ZEMĚDĚLSKÝCH PŮDÁCH	18
4.4 KOLOBĚH FOSFORU V LESNÍCH PŮDÁCH	20
5 PROBLEMATIKA EUTROFIZACE VODNÍHO PROSTŘEDÍ.....	21
6 VYBRANÉ ANALYTICKÉ METODY	26
6.1 OBECNÉ ZÁSADY CHEMICKÉ ANALÝZY	26
6.2 METODY UŽÍVANÉ PRO STANOVENÍ FOSFORU	27
7 SHRNUTÍ	29
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	30
ZDROJE OBRÁZKŮ.....	32

Úvod

Fosfor patří, vedle uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku a síry, mezi základní biogenní prvky nezbytné a nenahraditelné pro všechny organismy. Hraje významnou roli při transformaci energie během buněčného metabolismu. Bez fosforu nemohou žít a růst rostliny ani živočichové, včetně člověka. Je nutný pro přenos dědičných vlastností, dělení buněk a v rostlinách pro fotosyntézu. V organismech jsou nukleové kyseliny, jejichž stavební látkou je právě fosfor, mezičlánkem látkové výměny a u obratlovců jsou fosfáty součástí kostry.

Cílem této bakalářské práce je uvést přehled základních chemických forem fosforu, jenž se vyskytují v životním prostředí a to zejména ve vodách, včetně jejich původu. Popsat jejich chemické vlastnosti a také uvést některé metody jejich stanovení, nastínit základní environmentální problémy spojené s nadbytkem fosforu v prostředí, zejména procesy eutrofizace a jejich negativní dopady na ekosystémy i na lidskou činnost.

1. Způsoby vstupu fosforu do prostředí

Fosfor vstupuje do životního prostředí vždy v podobě chemických sloučenin. Sloučeniny mohou být povahy anorganické nebo organické a jejich zdroje jsou přirozené nebo antropogenní.

1.1 Přirozené zdroje fosforu

Přirozeným zdrojem fosforu jsou především zvětralé minerály obsahující fosforečnanové anionty a horniny z těchto minerálů složené, z nichž je fosfor vyplavován. (Pitter, 1990)

Z minerálů se jedná zejména o *fosfáty* (z hlediska mineralogického systému), zejména o *apatit* - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})$, dále *monazit* - XPO_4 (na kationtové pozici mohou být různé těžké kovy) nebo *vivianit* - $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ aj., jež se běžně vyskytují v žulách, rulách či svorech, které tvoří značnou část českého masivu. Fosfor (nejčastěji v podobě aniontu $(\text{PO}_4)^{3-}$) mohou obsahovat i minerály z jiných skupin, např. *kaolinit* - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot \text{PO}_4$, jenž patří mezi *silikáty*. (Vávra & Losos, 2007)

1.2 Antropogenní zdroje fosforu

Dominantním antropogenním zdrojem fosforu jsou v nadměrné míře užívaná umělá (minerální, průmyslová) hnojiva. Ta se používají od poloviny 19. století, kdy Justus von Liebig (1803-1873) v publikaci "*Die Organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie*", vydané v r. 1840 formuloval teorii minerální výživy rostlin, čímž vyvrátil do té doby převládající přesvědčení o získávání živin v organické formě. (Richter, 2004)

Prvním průmyslovým hnojivem vyráběným na našem území byl *superfosfát*, s jehož pokusnou výrobou začal již v roce 1861 Spolek pro chemickou a hutní výrobu v Ústí nad Labem a v provozním měřítku byl vyráběn od roku 1874 v Kralupech nad Vltavou. (Vaněk et al., 2002)

Výchozí surovinou pro průmyslovou výrobu fosforečných minerálních hnojiv jsou výše zmíněné nerosty skupiny *apatitu* a *fosfority*. Apatity pokrývají potřebu surovin asi z 10%. *Fosfority* jsou amorfni usazené horniny různého původu. Největší naleziště *apatitu* jsou ve

Švédsku, Kanadě, Norsku, Číně a Brazílii. Naleziště *fosforitů* jsou mnohem více rozšířena a rozdělují se do následujících oblastí:

- Africká ložiska – Maroko, Alžír, Tunis, Egypt, Togo, Senegal aj.
- Evropská ložiska – Rusko, Belgie, Francie, Španělsko, Polsko, Anglie
- Americká ložiska – USA, Kanada – patří k největším na světě
- Asijská ložiska – Rusko, Čína, Vietnam, Korea
- Ložiska v Tichém a Indickém oceánu – (vulkanický původ a guáno mořských ptáků)

Významným kvalitativním ukazatelem těchto surovin může být obsah těžkých kovů. Mleté fosfáty se při výrobě fosforečných hnojiv zpracovávají buď mechanicky, chemicky nebo termicky a podle toho hlediska na:

- Hnojiva s fosforem rozpustným ve vodě – superfosfáty
- Hnojiva s fosforem rozpustným v citranu amonném – dikalciumfosfát
- Hnojiva s fosforem rozpustným ve 2%ní kyselině citrónové – Thomasova moučka, Dopofos, část P z mletých fosfátů
- Hnojiva s fosforem rozpustným v silných kyselinách - mleté fosfáty, hyperfosfáty, kostní moučky. Dolofos 15, Dolofos 26, Donaukorn 26% P_2O_5 , Fosmag, Hyperkorn 26% P_2O_5 +2% MgO, Hyperkorn 26%+2,5% MgO, kostní moučka na hnojení

(Hlušek, 2004)

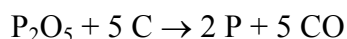
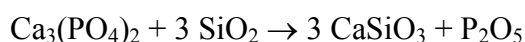
V nemalé míře je fosfor, opět v podobě aniontu $(PO_4)^{3-}$, také obsažen v pracích prostředcích a jiných detergentech, z nichž se při praní dostává do splaškových odpadních vod. Fosfor lze ze splaškových vod částečně odstranit na čistírně odpadních vod (ČOV) ovšem to lze pouze v čistírnách s terciálním stupněm čištění. Většina ČOV v České Republice tento stupeň čištění nemá a v řadě případů není odpadní voda čištěna vůbec. Většina fosforu, obsaženého v pracích práscích, se tedy dostane do vodního prostředí. (Drábková at al., 2005)

Fosfor je rovněž vylučován v organické formě během metabolismu živočichů. Například člověk denně vyloučí asi 1,5g organicky vázaného fosforu, který přechází do odpadních vod. (Pitter, 1990)

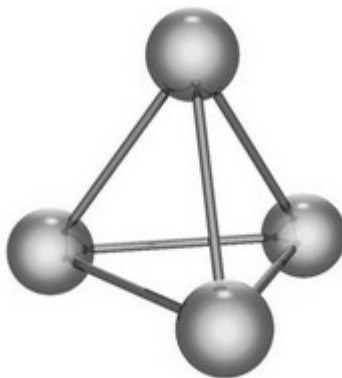
2. Chemické formy fosforu v prostředí

3.1 Základní chemické vlastnosti fosforu

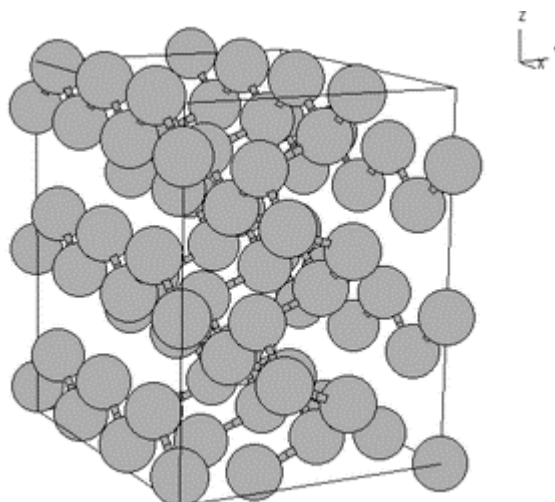
Fosfor je prvkem s pěti valenčními elektrony. Vytváří téměř výlučně kovalentní vazby. Charakteristickým znakem chemie fosforu je snaha jeho atomů o dosažení oktetu. Atom fosforu rovněž využívá své vakantní (prázdné) orbitaly 3d, což mu umožňuje vytvořit 5 nebo 6 kovalentních vazeb. Elementární (bílý) fosfor je možné vyrobit zahříváním fosforečnanů s pískem a uhlím, kdy se nejprve uvolňuje oxid fosforečný, jenž je dále redukován, jak naznačují následující rovnice:



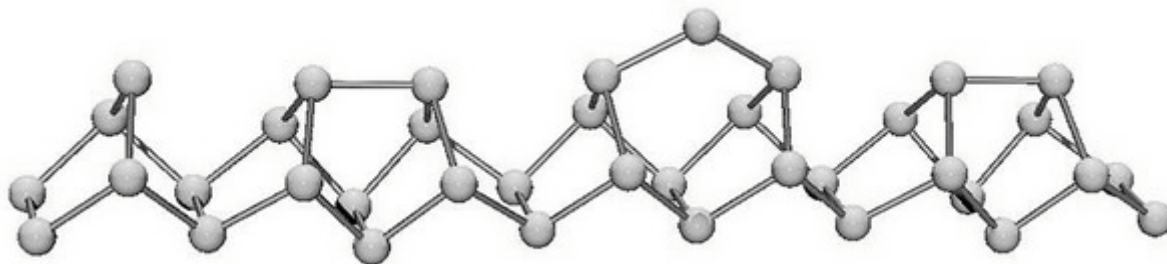
Krystalický bílý fosfor se skládá z jednotlivých tetraedrů P_4 (viz obr. 1), vzájemně vázaných van der Waalsovými silami. Existují ještě další alotropické modifikace elementárního fosforu – černý a červený. Černý fosfor vzniká zahříváním bílého za vysokého tlaku a svým vzhledem, strukturou a některými vlastnostmi se podobá grafitu (Obr. 2). Červený fosfor se získá zahříváním bílé nebo černé modifikace na asi 700K, přičemž dojde, v případě zahřívání bílé formy, k přerušení vazeb v tetraedrech a následně k vzájemnému seskupování vzniklých útvarů. Výsledkem tohoto procesu je nedokonale organizovaná struktura a polymerní stavba (Viz obr. 3). V případě, že výchozí látkou je černý fosfor, dochází při přechodu na červenou formu k narušení jeho vrstevnaté struktury. (Heslop & Jones, 1982)



Obr.1: struktura tetraedru bílého fosforu (Wikipedia, 2008)



Obr. 2: zvlněně vrstevnatá struktura černého fosforu (Wikipedia, 2008)

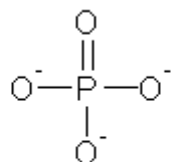


Obr. 3: jedna z možných struktur červené modifikace fosforu (Wikipedia, 2008)

Atomové vlastnosti fosforu (dle Heslop & Jones, 1982)	
Atomové číslo	15
Elektronová konfigurace	[Ne] 3s ² 3p ³
Kovalentní poloměr	110 pm
Iontový poloměr M ³⁺	34 pm
Ionizační energie	2,52 MJ.mol ⁻¹
Elektronegativita (Pauling)	2,19

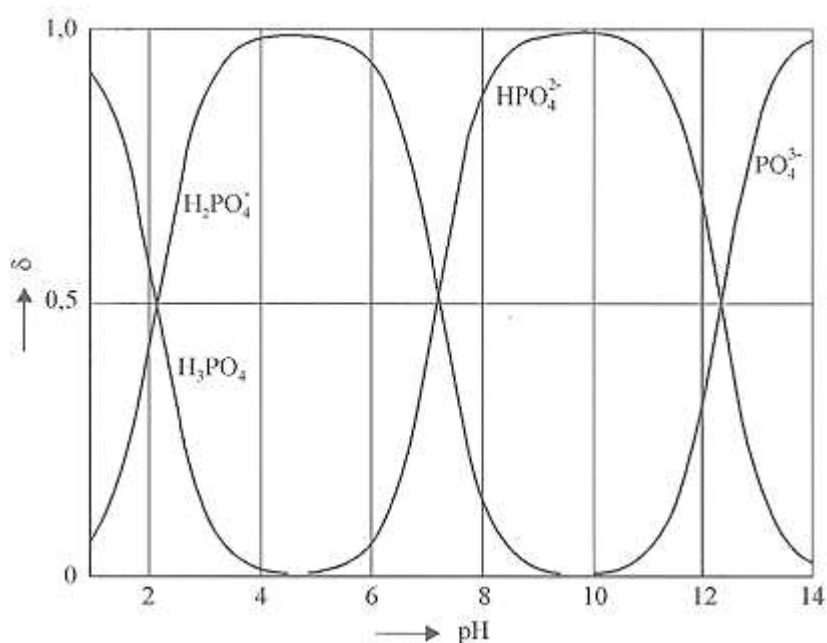
3.2 Fosfor významný v chemii prostředí

Rozpuštěný anorganicky vázaný fosfor se může vyskytovat ve vodách ve formě jednoduchých nebo komplexních orthofosforečnanů nebo polyfosforečnanů v iontové nebo neiontové formě. Polyfosforečnany vyskytující se ve vodách mohou mít strukturu buď řetězovou (katenapolyfosforečnany) nebo cyklickou (cyklo-polyfosforečnany). Z biologického hlediska je významná ta část rozpuštěného fosforu, která je využitelná řasami a cyanobakteriemi. Jde o biologicky využitelný, dostupný fosfor. Autotrofní organismy jsou schopné asimilovat fosfor ve formě orthofosforečnanů. Extracelulární enzymy dokáží hydrolyzovat organicky vázaný fosfor do formy fosforečnanů. (Kočí et al., 2000)

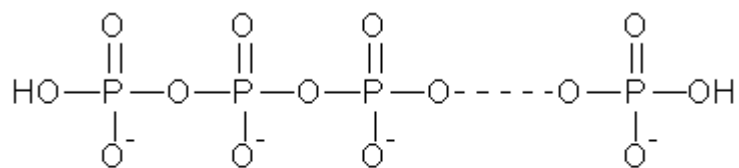


Ortofosforečnanový aniont

Podíl různých forem orthofosforečnanů závisí na pH prostředí a je patrný z distribučního diagramu:



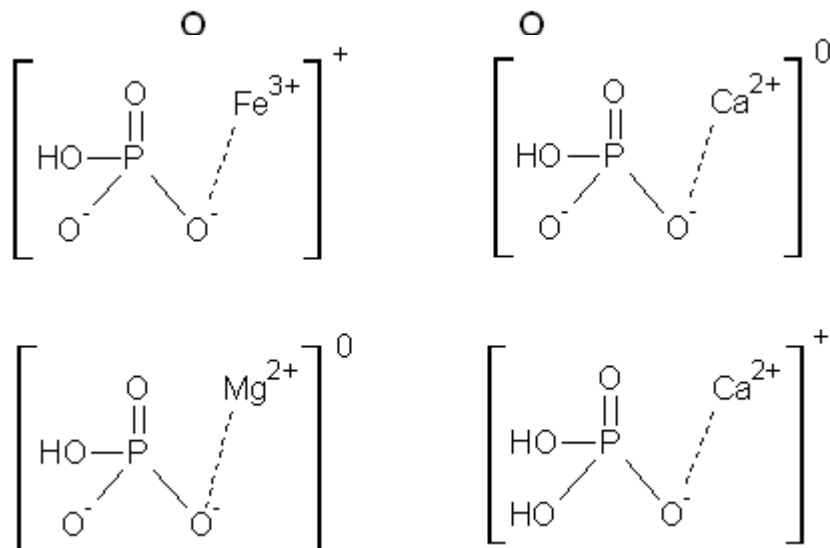
Nelogaritmický distribuční diagram kyseliny fosforečné a jejích iontových forem, při $t=25^\circ\text{C}$, $I=0$ (Pitter, 1990)



Struktura katenapolyfosforečnanů

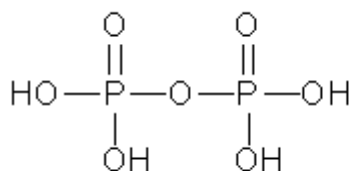
Z ortofosforečnanů, se ve vodním prostředí vyskytují např. tyto formy (kromě $(\text{PO}_4)^{3-}$):

Hydrogen a dihydrogen fosforečnany $(\text{HPO}_4)^{2-}$ a $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$

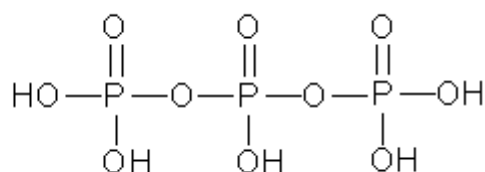


Dále komplexní formy, např.: $[\text{FeHP0}_4]^+$, $[\text{CaHP0}_4]^0$, $[\text{MgHP0}_4]^-$, $[\text{CaH}_2\text{P0}_4]^+$

Z katenapolyfosforečnanů se vyskytují převážně ionty kyseliny difosforečné, jako např. $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ a dále hydrogen anionty kyseliny difosforečné, např. $(\text{HP}_2\text{O}_7)^{3-}$.

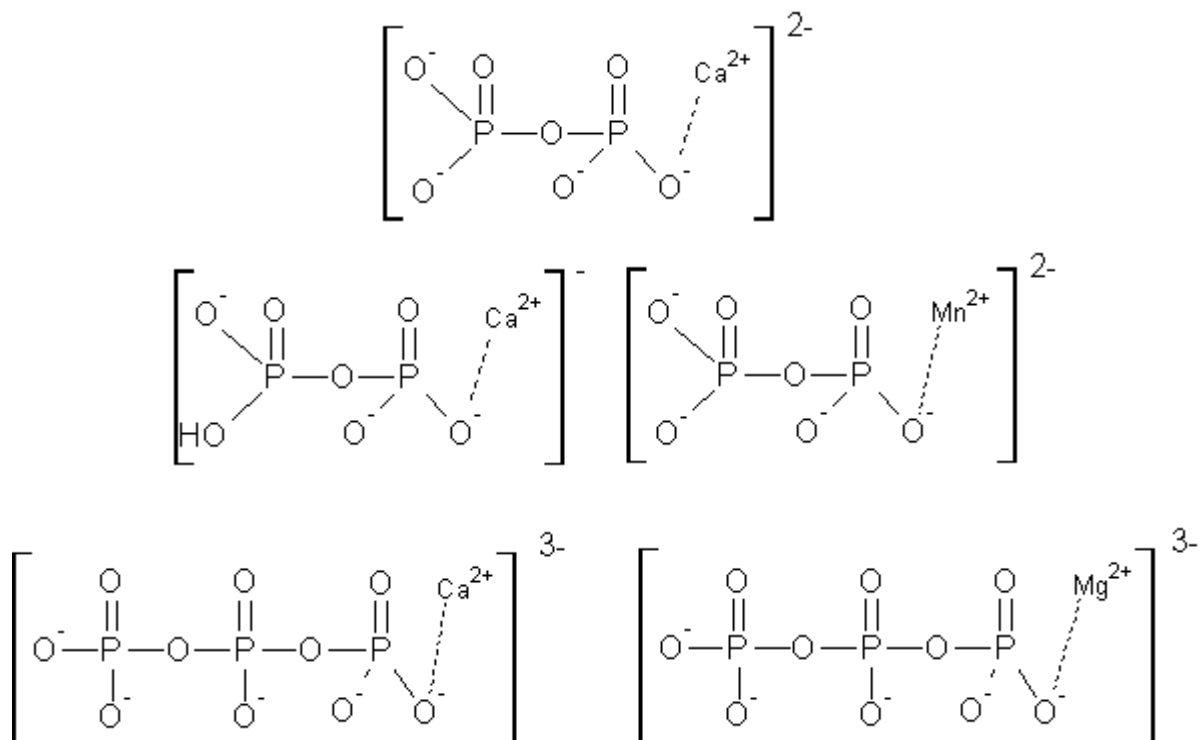


Kyselina difosforečná



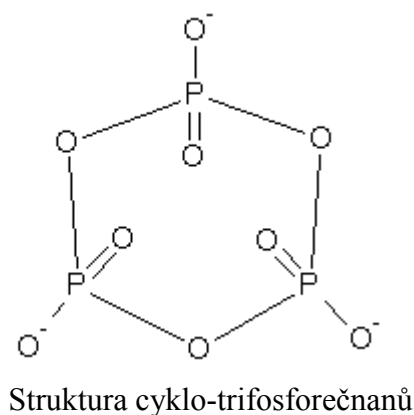
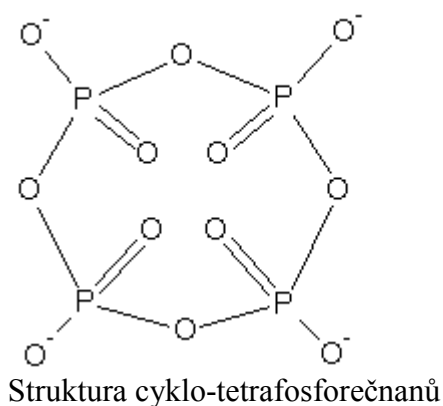
Kyselina trifosforečná

Polyfosforečnany se rovněž vyskytují v komplexních sloučeninách především s hořčíkem a vápníkem, ale i s jinými kovy. Jedná se například o $[\text{CaP}_2\text{O}_7]^{2-}$, $[\text{CaHP}_2\text{O}_7]^-$, $[\text{MnP}_2\text{O}_7]^{2-}$, $[\text{CaP}_3\text{O}_{10}]^{3-}$, $[\text{MgP}_3\text{O}_{10}]^{3-}$.



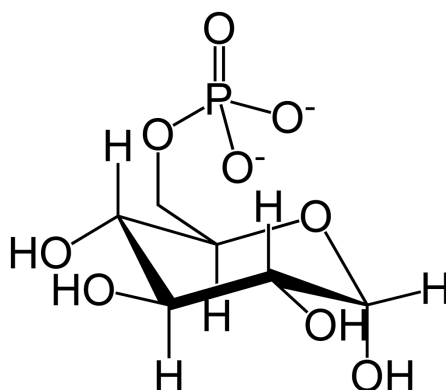
Z hlediska chemie vody mají katenapolyfosforečnany značný význam právě pro svou schopnost vázat kationty různých kovů do komplexů a udržovat je v rozpuštěné formě a to v podmínkách, kdy by byly za běžných okolností nerozpustné. Pro tuto vlastnost se přidávají do detergentů.

Další významnou skupinou sloučenin fosforu jsou cyklo-polyfosforečnany. Mají obecný vzorec $(\text{P}_n\text{O}_{3n})^{n-}$. Příkladem mohou být cyklo-trifosforečnany - $(\text{P}_3\text{O}_9)^{3-}$ nebo cyklo-tetrafosforečnany - $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{4-}$. Jejich struktura vypadá následovně:

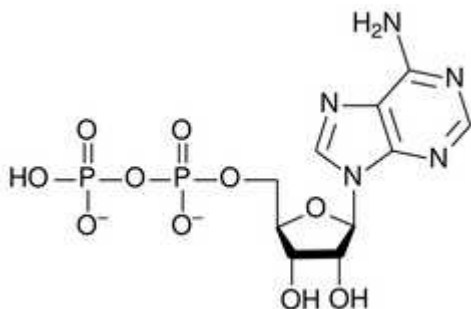


Cyko-polyfosforečné kyseliny jsou silnými kyselinami, jejich vodné roztoky proto reagují neutrálně.

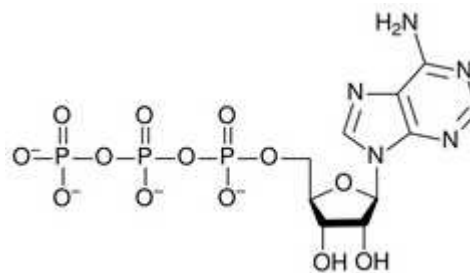
Velmi důležitou složkou v prostředí je organicky vázaný fosfor. Vyskytuje se v mnoha sloučeninách jako například hexos fosfáty (glukosa-6-fosfát, fruktosa-6-fosfát), dále fosfolipidy (cholin, lecithin), koenzymy ATP a ADP, jenž se účastní buněčného metabolismu. Dále se organicky vázaný fosfor vyskytuje jako složka organofosforových pesticidů, případně komplexy fosfor-huminové látky-železo. (Pitter, 1990)



glukosa-6-fosfát – strukturní vzorec (Wikipedia, 2008)



adenosin difosfát - ADP



adenosin trifosfát - ATP (Wikipedia, 2008)

3.3 Vliv environmentálních parametrů na mobilitu fosforu ve vodním prostředí

Hodnota redox potenciálu 200mV v hraniční vrstvě vody těsně nad dnem s rostoucí eutrofizací nebo organickým znečištěním umožňuje dekompozici většímu množství sedimentovaných organických látek. Když na povrchu zavládnou anoxické podmínky (letní, zimní stagnace), komplexy $[\text{FeHP0}_4]^+$ se rozpouštějí a PO_4^{3-} může unikat do hypolimnionu. Koncentrace PO_4^{3-} je obvykle 5-20x větší než v hraniční vrstvě vody, což umožňuje rychlou difuzi. (Švehláková et al., 2006)

Vedle redox potenciálu má velký význam pH a teplota vodního prostředí. Zvýšení pH sníží vazací kapacitu fosforu s Fe a Al sloučeninami, primárně z důvodu reakce s výměnou ligandů, kde hydroxidový aniont nahradí fosforečnan. Zvyšování teploty má hlavně nepřímé vlivy: zvyšuje se bakteriální aktivita, která zvyšuje spotřebu kyslíku a sníží redox potenciál a pH. Produkce fosforečnanů mobilizujících enzymů a agens, tvořících cheláty, se také může úměrně zvýšit. Agens, tvořící cheláty, nahrazují fosforečnan v solích vápníku, železa a hliníku. Mohou být produkovány bakteriemi a řasami, nebo se objevují jako znečišťující látky. Snižuje-li se redox potenciál pod 200mV, nerozpustný Fe^{3+} se redukuje na rozpustný Fe^{2+} .

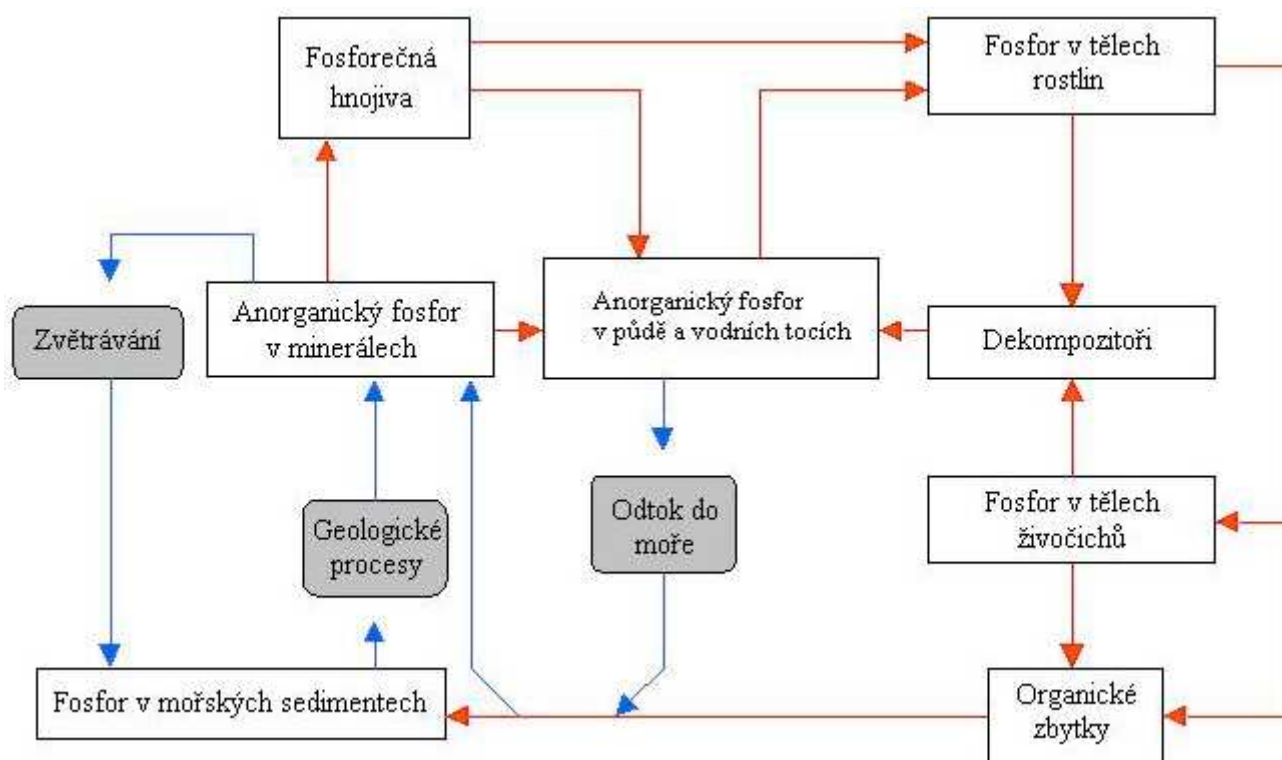
Rychlost uvolňování fosforu je rovněž velmi ovlivněna procesy dekompozice, zahrnujícími činnost mikroorganismů, a tudíž spíše biologickými, než chemickými mechanismy. Bakterie se přímo účastní uvolňování rozpustného reaktivního fosforu do vody, které následuje po rozpadu jejich buněk. V anaerobních podmínkách probíhá uvolňování mikrogranulí polyfosforečnanů, které byly dříve za aerobních podmínek akumulovány. Biologické uvolňování fosforu je velmi důležité – odhadem 10-75% fosforu není adsorbováno, ale vázáno v buňkách mikroorganismů. (Boström et al. 1988).

4. Koloběh fosforu

4.1 Globální koloběh fosforu

Fosfor je obsažen především v půdní vodě, v řekách, jezerech a oceánech, dále v horninách a v oceánských sedimentech. Cyklus fosforu je možné označit jako otevřený nebo sedimentační, protože minerální fosfor vždy opouští pevninu a odchází do oceánů, kde je včleněn do sedimentů.

Atom fosforu – samozřejmě ve formě iontu nebo komplexu – uvolněný chemickým zvětráváním z horniny může vstoupit do suchozemského ekosystému a tam dlouhodobě obíhat (až staletí), dokud není podzemní vodou odplaven do vodního toku, kde pokračuje jeho koloběh živými organismy. Ve vodních tocích vydrží fosfor poměrně krátkou dobu, řádově roky a poté je transportován do oceánu. Tam v důsledku cyklických procesů projde asi stokrát povrchovými a hlubinnými vodami. Po tomto procesu, který trvá asi 10 milionů let se fosfor usazuje v oceánských sedimentech v nerozpustných formách. Vlivem dlouhodobých geologických procesů mohou být oceánské sedimenty vyzdviženy na povrch a stát se pevninou. (Begon et al., 1997)



Obr. 4: Globální koloběh fosforu (Podle Lenntech, 2008)

Je zřejmé, že zdroje fosforu jako suroviny nejsou z hlediska délky lidského života, ale i civilizace nevyčerpatelné, jelikož prakticky neexistuje způsob, jak sloučeniny fosforu z mořského prostředí získat.

Koloběh fosforu je do značné míry narušován člověkem a to převážně díky těžbě minerálů obsahujících fosfor a jejich následnému zpracování na průmyslová hnojiva. Splachy z orné půdy vedou ke zvyšování koncentrace fosforu v povrchových vodách a to zejména ve vodních nádržích. (von Sengbusch, 2003)

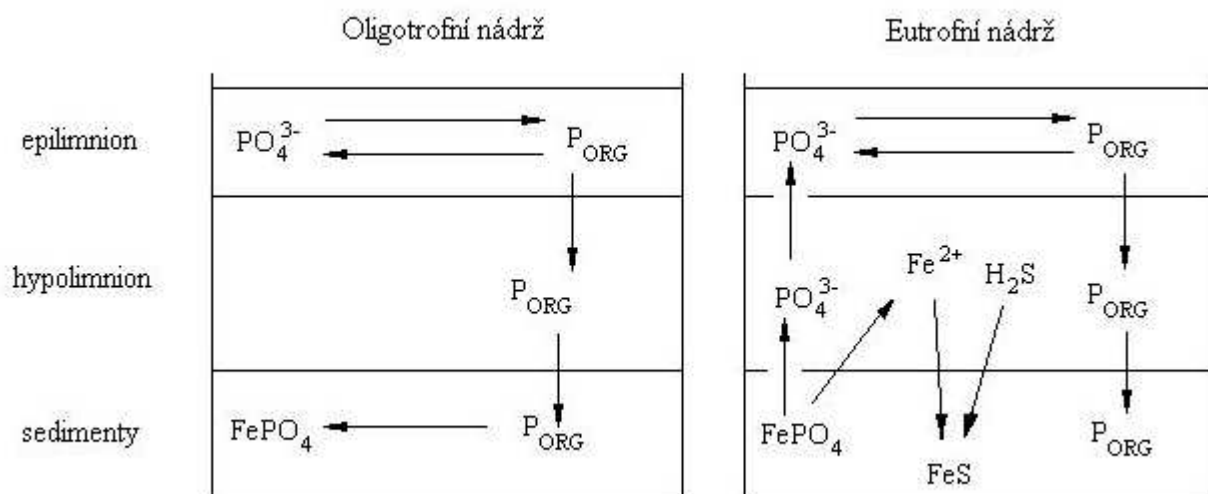
4.2 Koloběh fosforu ve sladkovodním prostředí

Fosfor je důležitým biogenním prvkem, vyskytujícím se na biotopech v minimálních koncentracích a limitujícím procesy produkce ve vodách. Jak bylo řečeno v kapitole Mechanismy vstupu fosforu do prostředí, v přírodě jsou jeho hlavní zásobárnou nerosty skupiny *apatitu* (fosfátové bazické horniny), ložiska *guana* (trus mořských ptáků) a fosforečnanová hnojiva. Ve vodě se vyskytuje ve formě *ortofosforečnanů* a fosforečnanu železitého. Při fotosyntéze je fosforečnan využíván řasami, bakteriemi a inkorporován do biomasy, z níž se po odumření těl uvolňuje do vodního prostředí a sedimentuje na dno. Fosfor je také vylučován těly živočichů do vodního prostředí v podobě exkrementů a dále využíván bakteriemi a řasami. V období vegetace se zvýšeným výskytem fytoplanktonu dochází k vyčerpání rozpustných forem fosforečnanů. Zvýšený obsah fosforečnanů nastává v období deprese fytoplanktonu známou pod názvem „clear water“ (stav zdánlivě čiré vody).

Koloběh fosforu ve sladkých vodách určuje trofie nádrže. V období letní stagnace oligotrofní nádrže se v epilimniu a hypolimniu (viz tepelný režim ve vodách) vyskytuje fosforečnan organicky vázaný, který u dna přechází na formu fosforečnanu železitého. V eutrofní nádrži může nad dnem dojít k vyčerpání kyslíku a k redukci trojmocné nerozpustné formy železa na rozpustnou formu dvojmocnou. Vyčerpání kyslíku (*anaerobie*) vede ke vzniku sulfidů železa a zápachajícího bahna. Ke koloběhu fosforu mají vztah bakterie rozkládající sloučeniny fosforu. Jsou umělou skupinou se schopností rozkládat sloučeniny obsahující fosfor, čímž ho uvolňují do prostředí.

Ve vodách s nízkým obsahem fosfátů je chudá biocenóza, fytoplankton vyskytující se v takových podmínkách je adaptován na nízkou koncentraci a dostupnost fosforu. Řasy mají schopnost akumulovat v buňkách polyfosforečnany a v případě potřeby je zpětně využívat a uvolňovat do prostředí (zlativky *Chrysophyceae*, některé zelené řasy a). Navíc se uvádí

schopnost řas díky *polyfosfát transferáze* (uložené v cytoplazmě) odčerpat z vody stopové množství polyfosforečnanů. (Říhová Ambrožová, 2007)

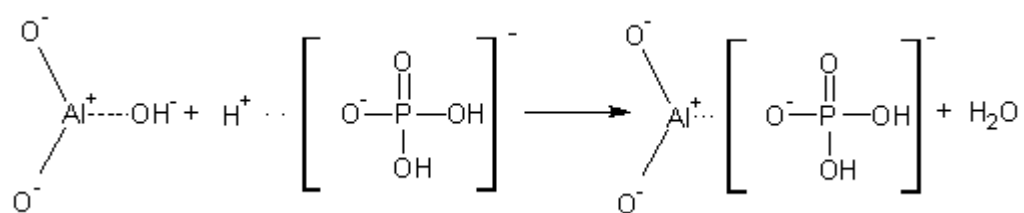


Obr. 5: Schema koloběhu fosforu z hlediska trofie nádrže (upraveno dle Říhová Ambrožová, 2007)

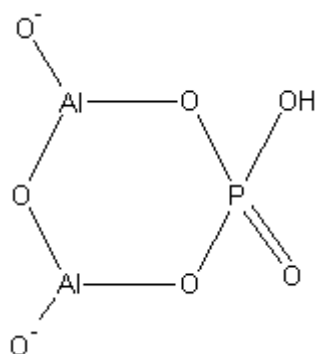
4.3 Koloběh fosforu v zemědělských půdách

Půdní fosfor existuje v organické i anorganické formě, tyto formy však mohou mezi sebou přecházet. Organicky vázaný fosfor je v půdě obsažen především v nerozložených zbytcích těl rostlin a živočichů, dále v mikroorganismech a organických částicích půdy. Anorganický fosfor je většinou vázán ve sloučeninách s železem, hliníkem a vápníkem s různou rozpustností, resp. využitelností pro rostliny. Z hlediska zemědělství je kvůli optimálním výnosům nutné fosfor do půdy dodávat uměle, ten však může být rychle fixován v nerozpustných formách a tím je znehodnocen pro krátkodobé využití rostlinami. Rozpustnost závisí především na pH půdního prostředí a na typu sloučeniny. Přeměna nerozpustných forem nastává většinou velmi pomalu. Dodávky fosforu v podobě hnojiv (průmyslových i organických) se určují podle zjišťovaného množství fosforu v půdním horizontu. (Sharpley et al., 2003)

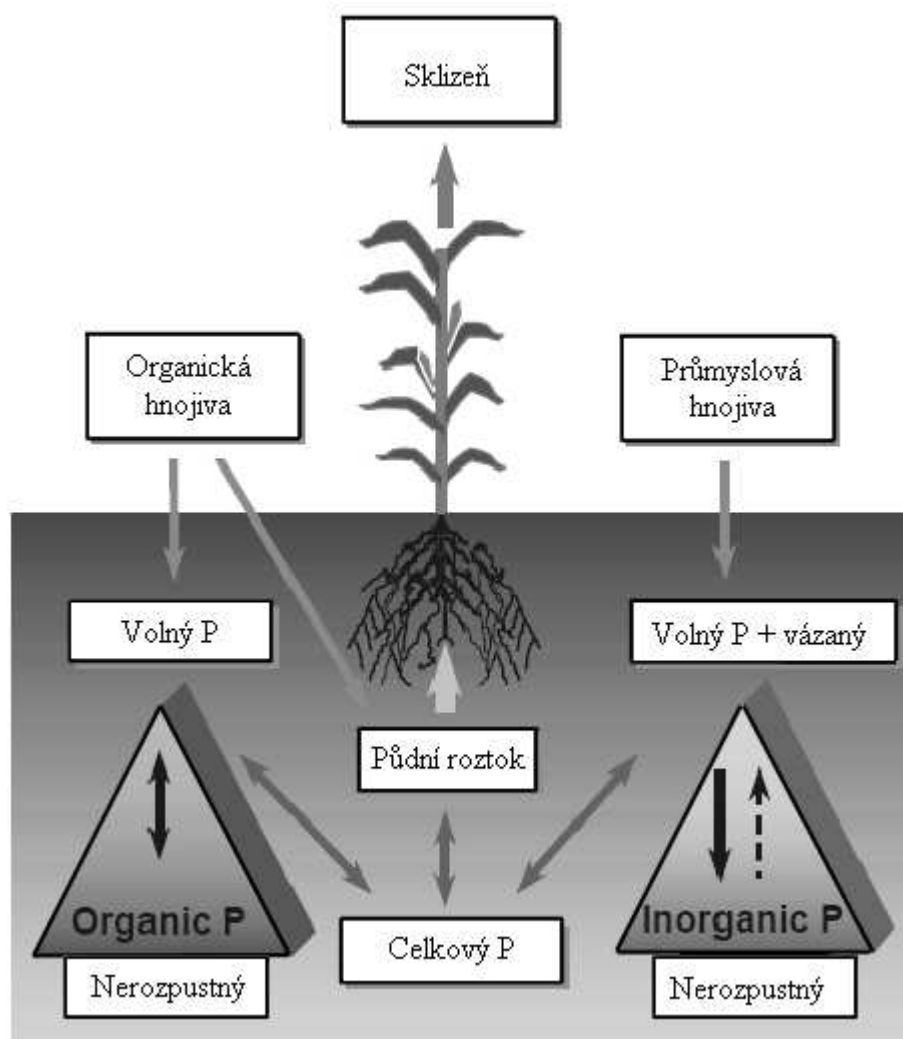
Proces přeměny rozpustných forem fosforu v půdách na nerozpustné probíhá na základě adsorpce. Nejprve vzniká jednoduchá, poměrně slabá vazba fosforečnanového iontu s povrchem hydratovaného oxidu hlinitého, jenž je běžnou složkou půdy. Vazba probíhá dle následujícího schématu:



V průběhu času pak dochází ke vzniku silné vazby, kdy je fosforečnanový aniont vázán na dva sousední atomy hliníku za vzniku pevné struktury:



Takto vázaný fosforečnanový iont je velmi imobilní a tím nedostupný pro využití rostlinami. Vznik takovýchto vazeb je pravděpodobně příčinou snižování množství dostupného fosforu v půdách. (Skřivan & Vach, 1994)



Obr. 6: Schema koloběhu fosforu v zemědělských půdách (dle Sharpley et al., 2003)

4.4 Koloběh fosforu v lesních půdách

Většina fosforu v lesní půdě je nahromaděna na půdním povrchu nebo v jeho blízkosti. V klimaxovém stádiu, tj. v dlouhodobě stabilním stavu přirozeného ekosystému, je koloběh fosforu téměř uzavřený, tj. množství fosforu uvolněné rozkladem opadu je prakticky shodné s množstvím, které zabudují do svých tkání rostliny a organismy. To přibližně platí pro většinu lesních ekosystémů (s minimální těžbou dřeva). Množství fosforu uvolněné rozkladem opadu je prakticky rovno fosforu přijatému rostlinami. Nejvíce z fosforu přijímaného rostlinami se získává recyklací rostlinných a živočišných zbytků mikrobiálními procesy v půdě. Činnost mikrobů má pro lesní půdy mimořádný význam, o mnoho větší než pro pravidelně obdělávané a fosforem hnojené zemědělské půdy.

Mikrobiální koloběh fosforu zahrnuje přeměny minerálních a organických sloučenin fosforu a jejich nerozpustných a rozpustných forem. Mikrobi hrají významnou úlohu v rozpouštění, imobilizaci a mineralizaci fosforu. Pro přeměny minerálních a organických sloučenin fosforu v půdě působením mikroorganismů existují čtyři základní mechanismy:

1. Mineralizace organických sloučenin fosforu

Organický fosfor se musí pro zpřístupnění mineralizovat. Při mineralizaci vzniká organická látka a přístupný ortofosforečnan. Děje se tak pomocí enzymů, které se obecně nazývají fosfatázy.

2. Imobilizace fosforu

Jde o zabudování fosforu do rostoucích mikrobiálních buněk. Tento dočasně nepřístupný fosfor se po odumření buněk uvolňuje, a stává se tak opět dostupným pro mikroorganismy i rostliny. Mikrobiálního fosforu je asi 10krát více než fosforu v rostlinách. Obsah fosforu je například v myceliu hub 0,5 až 1 %, v biomase bakterií 1 až 3 % (přepočteno na sušinu).

3. Rozpouštění minerálních fosfátů

Některé mikroorganismy vylučují organické kyseliny (např. kyselinu mléčnou, glykologovou, šťavelovou, citronovou), které rozpouštějí ve vodě nerozpustné fosforečnany, a činí je tak přístupnými pro rostliny a mikroorganismy.

4. Oxidace a redukce minerálního fosforu

Určité mikroorganismy jsou schopny v anaerobních podmínkách asimilovat fosforitan (aniont kyseliny fosforité) a ten přeměňovat na fosforečnan. Tyto oxidačně redukční reakce však nemají v půdě velký význam. (Kalčík, 2001)

5 Problematika eutrofizace vodního prostředí

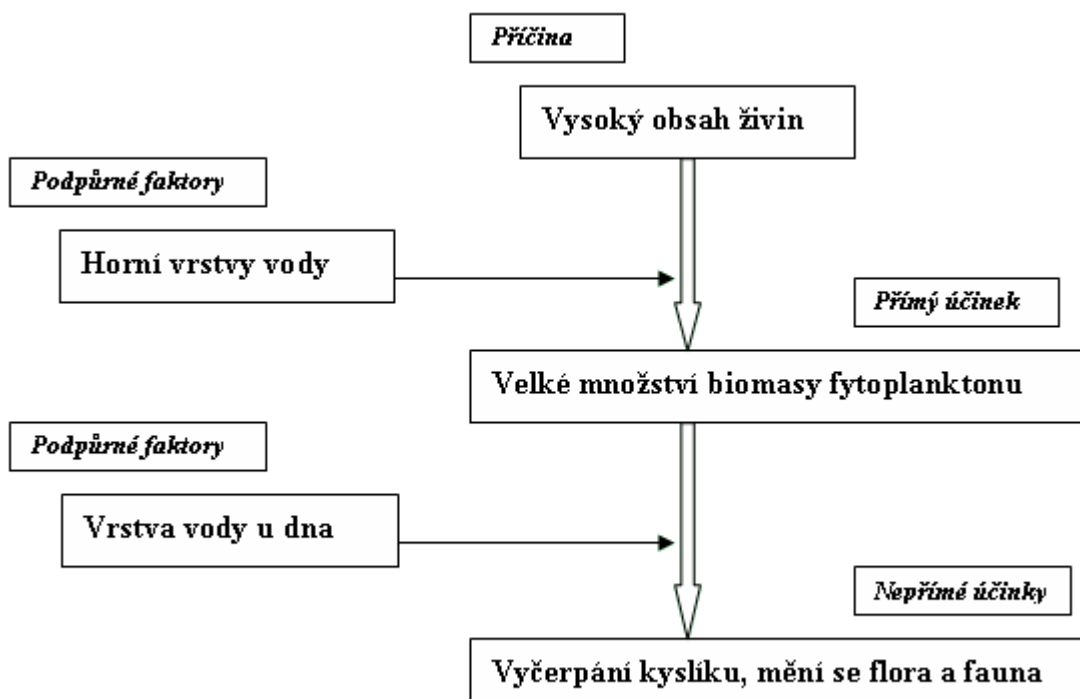
Eutrofizací se v praxi označuje proces znehodnocování a zhoršování kvality povrchové vody. Jedná se o složitý proces obohacování stojatých a tekoucích povrchových vod živnými minerálními látkami, které zpětně vedou ke zvýšení biologické produkce a k nežádoucímu zarůstání vodního biotopu. Obecně je za příčinu eutrofizace považována zvýšená koncentrace biogenních makroelementů, sloučenin dusíku a fosforu. (Říhová Ambrožová, 2007)

Přírodní eutrofizace je způsobena uvolňováním dusíku a fosforu, z půdy, sedimentů a odumřelých vodních organismů. Umělá eutrofizace je způsobena intenzivní zemědělskou výrobou, některými druhy průmyslových odpadních vod, používáním polyfosforečnanů v

pracích a čistících prostředcích a zvýšenou produkcí komunálních odpadních vod a odpadů fekálního charakteru. (Kočí et al., 2000)

Pro eutrofizaci jsou významné koncentrace fosforu již v řádu setin mg.l^{-1} . V eutrofních nádržích se pohybují koncentrace fosforu v řádově setinách až desetínách mg.l^{-1} . Přestože je úloha fosforu dominantní, nelze proces eutrofizace zjednodušovat na problém jediného prvku. Dalším limitujícím faktorem mohou být formy výskytu oxidu uhličitého ve vodě, protože některé řasy mají schopnost získávat CO_2 rozkladem hydrogenuhlíčanů. (Pitter, 1990)

Rozlišení trofie vod z hlediska koncentrace fosforu (Podle Kočí et al., 2000)	
Trofie	Koncentrace fosforu [mg.l^{-1}]
oligotrofní	< 0,01
oligo-mesotrofní	0,01 – 0,02
mesotrofní	0,02 – 0,05
eutrofní	0,05 – 0,1
hypertrofní	> 0,1



Obr. 7: Schema procesu eutrofice (dle WHO, 2002)

Eutrofizované vody vlivem nadměrného obohacení živinami podporují rozvoj primárních producentů (autotrofních organismů schopných fotosyntézy) a následně dochází buď k nadprodukci biomasy fytoplanktonních organismů (sinic a řas rozptýlených ve vodě), nebo k zvýšenému rozvoji vodní makrovegetace, případně se objevují makroskopické nárosty vláknitých sinic a řas na ponořených podkladech. Vysoká biomasa fytoplanktonu způsobuje (vlivem své fotosyntetické aktivity) růst pH vody (často nad hodnoty 9) a nadměrnou spotřebu kyslíku v blízkosti dna vodního tělesa. (Švehláková et al., 2006)

Důležitým ukazatelem stavu vody z hlediska obsahu živin je biochemická (biologická) spotřeba kyslíku (BSK). BSK je definována jako množství kyslíku spotřebovaného mikroorganismy při biochemických pochodech na rozklad organických látek ve vodě při aerobních podmínkách. Stanovení BSK slouží k nepřímému stanovení organických látek, které podléhají biochemickému rozkladu, při aerobních podmínkách. Nejběžnější rutinní, v celém světě používanou metodou je standardizovaná, tzv. zřed'ovací metoda pro stanovení pětidenní biochemické spotřeby kyslíku - BSK₅. (Vymazal, 1995)

Některé negativní vlivy eutrofizace vodního prostředí:

- Zvýšená biomasa fytoplanktonu

TOXICKÉ NEBO NEPOŽIVATELNÉ DRUHY FYTOPLANKTONU

- Zvýšená biomasa bentických a epifytických řas
- Změny biomasy a druhového složení makrofyt
- Snížení průhlednosti vody
- Problémy s chutí, zápachem a čištěním vody
- Vyčerpání rozpuštěného kyslíku
- Zvýšený výskyt náhlého umrtí ryb
- Vymizení žádaných rybích druhů
- Snížení množství jedlých ryb, korýšů a měkkýšů
- Snížení estetické hodnoty vodní plochy (Carpenter et al., 1998)

Pro snížení eutrofizace vodních ploch (Lake Restoration) je potřeba redukovat jak externí tak interní přísun živin, ale i po zamezení externího přísunu živin přetrvává problém eutrofizace řadu let nebo desetiletí. Je to způsobeno interním cyklem fosforu

v nádržích (viz kapitola 4.2) , kdy se fosfor nashromážděný v sedimentech uvolňuje zpět do vody, zejména při anaerobních procesech.

Jedním ze způsobů řešení tohoto problému je použití srážecích metody za použití hlinitých, železitých nebo vápenatých solí. Tato metoda je jednou z nepřijatelnějších jak z ekonomického a ekologického hlediska, tak také z pohledu jednoduchosti provedení a dlouhodobosti účinku. Srážení fosforu hlinitými solemi má oproti použití železitých solí výhodu ve vyloučení rizika zpětného uvolňování fosforu v případě anaerobních podmínek. Metoda byla vyvinuta v 60. letech 20. století ve Švédsku a následně rozpracována. V praxi se pak začala používat v letech sedmdesátých.

Pro praktickou aplikaci metody chemického srážení fosforu hlinitými solemi přichází v úvahu síran hlinitý ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), chlorid hlinitý (AlCl_3) nebo polyaluminiumchlorid (PAC). Vzhledem ekonomického hlediskům je nejpoužívanější síran hlinitý, v případě nutnosti aplikace vyšších dávek je výhodnější aplikovat PAC, vzhledem k nižšímu vlivu na pokles pH vody. Obě chemické látky jsou netoxické a používá se jich rovněž při úpravě pitné vody. Jejich účinek při procesech Lake restoration spočívá na vysrážení fosforu. Po aplikaci hliník hydrolyzuje za tvorby vloček hydroxidu hlinitého a zároveň tvoří nerozpustné komplexy s fosforem. Vločky hydroxidu hlinitého sedimentují a odstraňují z vodního sloupce dispergované nečistoty, řasy a sinice. Voda se tak stává výrazně čistší. Vločky usazené na dně vytvářejí bariéru proti uvolňování fosforu ze sedimentu do vody. (Klouček & Vaverová, 2005)

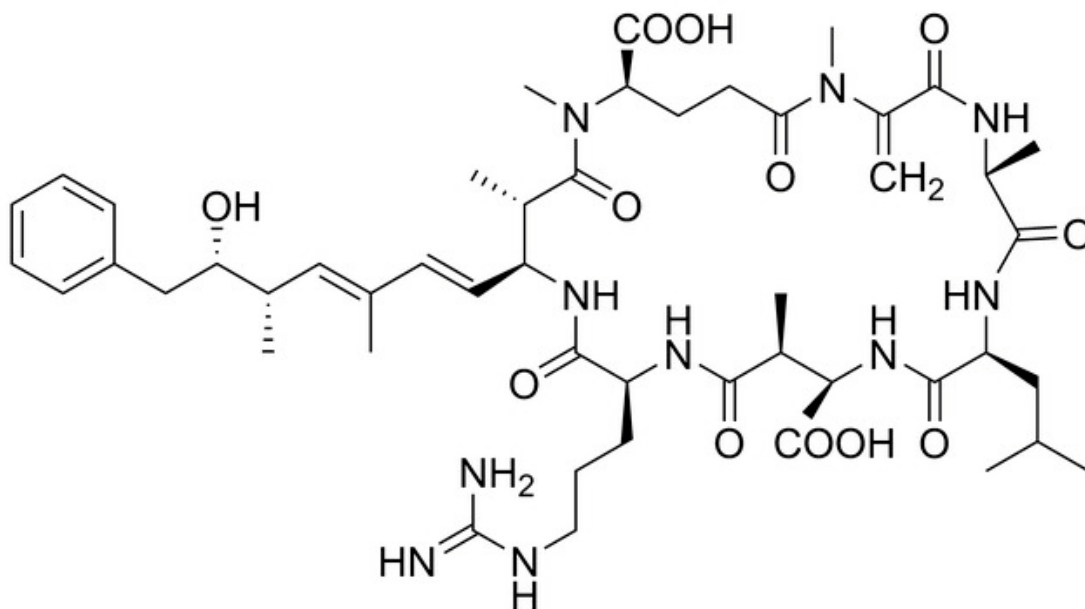
Problematika sinic

Cyanobakterie (sinice) jsou ve většině fotoautotrofové (organismy získávající živiny v anorganické formě), pro svůj život a růst potřebují pouze vodu, oxid uhličitý, anorganické látky a světlo, jenž využívají při fotosyntéze. Některé druhy sinic mohou přežívat v temnu, pomáhají si ale heterotrofní výživou. Cyanobakterie jsou často první organismy, které osidlují prázdná stanoviště v inicializačních stádiích sukcese. Jejich adaptace, jako například pigmenty v jejich schránkách, jež absorbují UV záření, výrazně zvyšují životaschopnost cyanobakterií na exponovaných stanovištích. (Chorus & Bartram, 1999)

Typickou vlastností většiny sinic je tvorba kolonií. U mnoha druhů se buňky dělí jen v jednom směru. Vznikají dlouhé vláknité útvary, tzv. trichomy, obalené hlenovitou pochvou. V rámci kolonie dochází i k „dělbě práce“ – buňky se diferencují na tři různé

typy, tzv. vegetativní buňky, *heterocysty* a *akinet*. *Akinety* mají především funkci rozmnožovací. Může z nich vyrůst nový trichom. Nejsou fotosynteticky aktivní a jsou velmi dobře vyzbrojeny proti nepříznivým vlivům prostředí (příliš vysoké či příliš nízké teploty, sucho, chemické látky). V podobě *akinet* mohou sinice dlouho přežívat i za podmínek neumožňujících růst trichomů (dormantní stadium). Metabolismus se spouští teprve s diferenciací nového vlákna. *Heterocysty* slouží k účinné asimilaci atmosférického dusíku. (Šmarda, 1996)

Cyanobakterie produkují celou řadu látek, které mohou negativně ovlivňovat lidské zdraví (cyanotoxiny, alergen). Problematika cyanotoxinů v pitné vodě je řešena v mnoha zemích na celém světě a rovněž v rámci Světové zdravotnické organizace (WMO). Ta kromě řady doporučení, jak postupovat při sledování cyanobakterií a jejich toxinů, zatím doporučila limitní hodnotu pouze pro *microcystin-LR* v pitné vodě a to $1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Protože v povrchových zdrojích surové vody v České republice se cyanobakterie běžně vyskytují a v případě jejich zvýšeného výskytu mohou ohrozit jakost pitné vody, popř. též lidské zdraví, byl do vyhlášky č. 252/2004 Sb. o požadavcích na pitnou a teplou vodu zařazen ukazatel *microcystin-LR* s nejvyšší mezní hodnotou $1 \mu\text{g.l}^{-1}$. (Pumann et al., 2005)



Obr. 8: Struktura *microcystinu-LR* (Wikipedia, 2008)

Eutrofizace povrchových vod je komplexní problém a jeho řešení není jednoduché. Dodatečně odstraňovat fosfor a jiné nutrienty z odpadních vod je sice nutné, ale je reálné pouze na velkých ČOV. U lokálních zdrojů znečištění s ním lze jen těžko počítat. Vedle

systémů zvýšeného odstraňování fosforu z odpadních vod na ČOV jsou hledány i chemickofyzikální postupy. Mezi moderní patří užití polymerních iontoměničů. Některé přípravky jsou již i komerčně dostupné, například australský „PHOSLOCK“, přípravek, který je vstřikován do vodních ploch s cílem snížit koncentraci biologicky dostupného fosforu. Jediná účinná cesta jak se bránit hromadnému nárůstu sinic a řas v našich vodách je prevence. Je nutné předcházet znečišťování vod látkami podporujícími bujení sinic a řas. V případě, že je vodní plocha již ohrožena nárůstem vodního květu, není jiné cesty, např. při rekreačním využívání, než lokalitu uzavřít nebo dávkovat do vody takové látky, které sinice a řasy hubí. (Kočí et al., 2000)

6 Vybrané analytické metody

Vzhledem k tomu, že obsah fosforu je především ukazatelem na kvalitu vod, ale i důležitým environmentálním parametrem v podzemních a povrchových vodách, bude tato kapitola zaměřena na analýzu fosforu ve vodě.

6.1 Obecné zásady chemické analýzy

Základní postup chemické analýzy vody je pro všechny druhy vod jednotný a je zahrnutý v následujících bodech, jenž jsou vždy uvedeny v protokolu o analýze:

1. Určení druhu vody, původu a lokality odběru
2. Datum odběru a jméno pracovníka, jenž odběr provedl
3. Způsob odběru (volný, z vrtu), vzorkování, způsob konzervace
4. Teplota vody a vzduchu v místě odběru, datum a vydatnost poslední srážky
5. Základní charakteristiky vody získané na místě odběru (barva, zápach, zakalení, pH, elektrická vodivost, pěnivost aj.)
6. Stanovení senzorických vlastností a všeobecných charakteristik mimo místo odběru
7. Skupinové stanovení (acidita, alkalita, rozpuštěný kyslík, celkový uhlík, BSK, tvrdost vody, celkový obsah rozpustných, nerozpustných a extrahovatelných látek)
8. Stanovení složek, které požaduje zadavatel
9. Přesný popis použitých metod, příp. citace norem
10. Podepsané výsledky analýzy (Kalavská & Holoubek, 1989)

Na základně požadovaných výsledků je třeba rozhodnout, jestli budou při analýze použity metody kvalitativní nebo kvantitativní. Při kvalitativních metodách chemické analýzy je nejčastěji požadován důkaz přítomnosti jedné nebo více složek v jednoduché směsi, případně zjištění všech složek v daném vzorku, kde mohou být obsaženy v různém množství. Úkolem kvantitativních metod je pak stanovení přesného množství jedné nebo více složek v analyzovaném vzorku. Před použitím kvantitativních metod je samozřejmě třeba znát kvalitativní složení vzorku a také účel, jaký má analýza splnit. Žádná metoda není univerzálně použitelná pro stanovení příslušné složky v jakékoli kombinaci s jinými složkami a v jakémkoli obsahu. V kvantitativní analýze je tedy nezbytná mimořádná pozornost volbě metody, protože právě na tom závisí správnost výsledků. (Vondrák & Vulterin, 1985)

6.2 Metody užívané pro stanovení fosforu

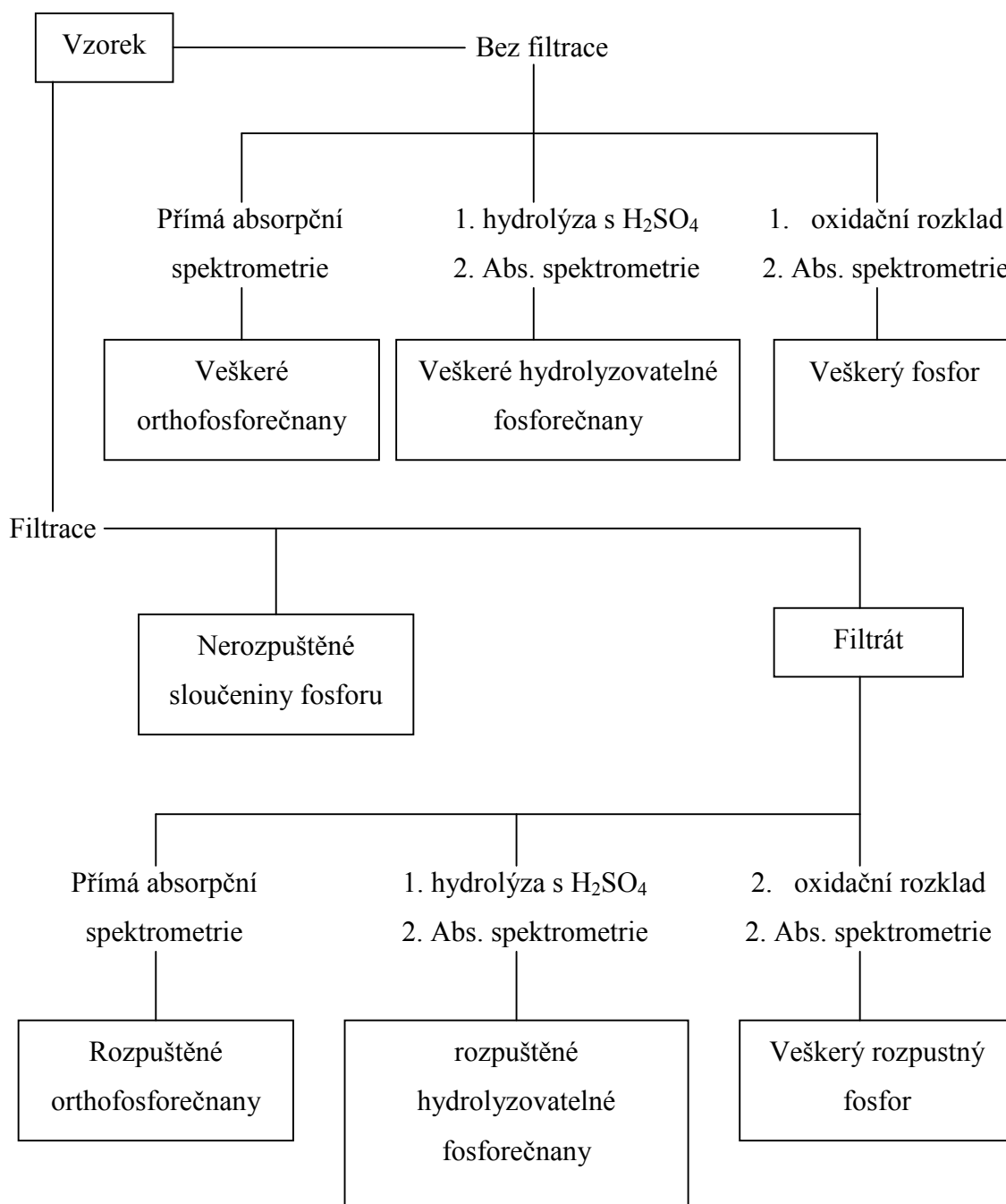
V analyzovaných vodách určujeme tyto skupiny sloučenin fosforu – anorganické fosforečnany, polyfosforečnany a organicky vázaný fosfor. Metodami, jenž jsou k dispozici k běžnému laboratornímu stanovení těchto skupin, nelze dosáhnout zcela exaktního rozdělení. Všechny skupiny sloučenin jsou proto stanovovány tak, že se nejprve převedou na rozpuštěné orthofosforečnany, které pak určujeme pomocí metod absorpční spektrofotometrie.

Polyfosforečnany (veškeré nebo rozpuštěné) jsou převáděny na orthofosforečnany pomocí hydrolýzy v kyselém prostředí, většinou s H_2SO_4 , při 100°C . Přitom částečně může docházet k rozkladu organicky vázaného fosforu a jeho převodu na orthofosforečnany. Míru rozkladu lze do jisté míry ovlivnit volbou vhodných podmínek hydrolýzy.

Organicky vázaný fosfor se na orthofosforečnany převádí rozkladem pomocí oxidačních činidel. Zároveň dojde i k rozkladu polyfosforečnanů. Po oxidačním rozkladu se tedy stanovuje celkový fosfor, jenž je ve formě rozpuštěných orthofosforečnanů. Není však jisté, jestli dojde k úplnému rozkladu všech vazeb fosfor-uhlík. Pokud jsou tyto vazby přítomny, nemusí výsledek vyjadřovat obsah veškerého fosforu.

Jako oxidačních činidel se používá například kyselina chloristá (HClO_4) v kombinaci s HNO_3 nebo s H_2SO_4 . Pro oxidační rozklad při analýze povrchových vod se používá peroxodisíran amonný, nebo draselný ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) v prostředí H_2SO_4 . Dále je možno použít směs HNO_3 a H_2SO_4 , příp. peroxid vodíku (H_2O_2) s H_2SO_4 . Mezi moderní patří rozklad pomocí UV záření.

Princip většiny metod stanovení orthosfosforečnanů je založen na reakci orthosfosforečnanu s molybdenanem amonným v prostředí H_2SO_4 a následné redukci vzniklého komplexu kyseliny molybdenatofosforečné na fosfomolybdenovou modř. Jako redukčních činidel se používá roztok SnCl_2 nebo kyselina askorbová. Výsledky analýzy se udávají jako PO_4^{3-} v mg.l^{-1} nebo mmol.l^{-1} , příp. P v mg.l^{-1} nebo v mmol.l^{-1} . (Horáková et al., 1986)



Obr. 9: schematický přehled analytického stanovení jednotlivých forem sloučenin fosforu (Horáková et al., 1986)

7 Shrnutí

Fosfor se v přírodě nikdy nevyskytuje v elementární formě, vždy jako součást chemických sloučenin, anorganických i organických a to nejčastěji ve formě orthofosforečnanového aniontu. Přírodním zdrojem fosforu v životním prostředí jsou výplachy zvětralých hornin, obsahující minerály skupin apatitu, antropogenním pak převážně zemědělství, kde jsou v nadměrné míře používána průmyslová hnojiva, která fosfor obsahují. Fosfor je rovněž obsažen ve splaškových vodách.

Fosfor patří mezi základní živiny, jeho nadbytek v prostředí však způsobuje řadu problémů. Ve vodním prostředí se jedná především o nadměrné zvyšování úživnosti, eutrofizaci. Vlivem eutrofizace dochází k přemnožení cyanobakterií, jež produkují mnoho toxických látek, které jsou nebezpečné pro ostatní vodní organismy. Cyanobakterie výrazně zhoršují kvalitu vody i z hlediska člověka. Možné řešení tohoto problému je například omezení používání průmyslových hnojiv, to je však velmi problematické z hlediska požadavků na velké výnosy v zemědělství. Další z možností je odstraňování rozpustných forem fosforu pomocí převodu na nerozpustné komplexy.

Chemická analýza vod za účelem stanovení fosforu se provádí většinou pomocí metod absorpční spektrofotometrie, což je metoda založená na absorpci části světelného spektra analyzovaným vzorkem. Podle míry absorpce se pomocí laboratorních přístrojů vyhodnocuje koncentrace zjišťované látky.

Seznam použité literatury

Begon M., Harper J.L. & Townsend C.R. 1997: Ekologie: jedinci, populace a společenstva. Vydavatelství Univerzity Palackého, Olomouc. 949pp.

Boström B., Andersen J.M., Fleische S., Jansson M. 1988: Exchange of Phosphorus Across the Sediment-Water Interface – *Hydrobiologia* 170: 229-244.

Carpenter S.R., Caraco N.F., Smith V.H. 1998: Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications* 8, 559-568.

Drábková M., Maršálek B., Jančula D. 2005: Podporujete výběrem pracího prášku nežádoucí růst sinic? [online] Centrum pro cyanobakterie a jejich toxiny [cit. 2008-02-15] Dostupné z <http://www.sinice.cz/cz/popularizacni/fosfaty.htm>.

Heslop R.B., Jones K. 1982: Anorganická chemie. SNTL Praha, 836pp.

Hlušek J. 2004: Minerální hnojiva [online]. Ústav agrochemie a výživy rostlin, MZLU v Brně [cit. 2008-01-20] Dostupné z http://www.af.mendelu.cz/ustav/221/multitexty/html/hnojiva/a_index_hnojiva.htm.

Horáková M., Lischke P., Grünwald A. 1986: Chemické a fyzikální metody analýzy vod. SNTL Praha, 392pp.

Chorus I., Bartram J. (eds.) 1999: Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management. [online] WHO [cit 2008-01-27] Dostupné z http://www.who.int/water_sanitation_health/resourcesquality/toxiccyanbact/en/index.html.

Kalavská D., Holoubek I. 1989: Analýza vôd. Alfa, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry Bratislava, 264pp.

Kalčík, J. 2001: Koloběh fosforu v lesních půdách – *Ochrana lesa* 80: 491-493.

Klouček V., Vaverová I. 2005: Rekultivace eutrofizovaných nádrží metodou srážení fosforu hlinitými solemi. – Vodní hospodářství 4: 97-98.

Pitter P. 1990: Hydrochemie. SNTL Praha, 568pp.

Pumann P., Kožíšek F., Maršálek B., Bláha L., Gregor J. 2005: Metodické doporučení SZÚ –Národního referenčního centra pro pitnou vodu k ukazateli microcystin-LR a vyhlášce č. 252/2004 Sb. [online] Státní zdravotní ústav [cit. 2008-01-27] Dostupné z <http://www.sinice.cz/cz/odborna/microcystin-metodickedoporuceni.pdf>.

Richter R. 2004: Historický vývoj výživy a hnojení rostlin [online]. Ústav agrochemie a výživy rostlin, MZLU v Brně [cit. 2008-01-20] Dostupné z <http://www.af.mendelu.cz/ustav/221/multitexty/html/historie/historie.htm>.

Říhová Ambrožová, J. 2007: Encyklopedie hydrobiologie: výkladový slovník [online]. Praha: VŠCHT Praha, [cit. 2008-03-18]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-006/ebook.html?p=K007.

von Sengbusch P. 2003: Nutrient cycles [online]. University of Hamburg [cit. 2008-02-08] Dostupné z <http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/e54/54d.htm>.

Sharpley A.N., Daniel T., Sims T., Lemunyon J., Stevens R., Parry R. 2003: Agricultural Phosphorus and Eutrophication [online]. United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service [cit. 2008-01-26]. Dostupné z <http://www.ars.usda.gov/is/np/phos&eutro2/phos&eutrointro2ed.htm>.

Skřivan P., Vach M. 1994: Úvod do chemie prostředí. Institut aplikované ekologie VŠZ, Kostelec nad Černými lesy, 135pp.

Šmarda J. 1996: Sinice, jednoduchá a přece důmyslná podoba života. – Vesmír 75: 576.

Švehláková H., Nováková J., Melčáková I. 2006: Ekologické aspekty technické hydrobiologie. [online] VŠB – Technická univerzita Ostrava [cit. 2008-02-03] Dostupné z <http://hgf10.vsb.cz/546/Ekologicke%20aspekty/>.

Vaněk V. a kol. 2002: Výživa a hnojení polních a zahradních plodin. Martin Sedláček Praha. 132pp.

Vávra V., Losos Z. 2007: Multimediální studijní texty z mineralogie [online] Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Brno [cit. 2008-01-20]. Dostupné z <http://www.sci.muni.cz/mineralogie/index.htm>.

Vondrák D., Vulterin, J. 1985: Analytická chemie. SNTL Praha, 264pp.

Vymazal, J. 1995: Čištění odpadních vod v kořenových čistírnách. ENVI Třeboň. 147pp.

Zdroje obrázků

<http://en.wikipedia.org>

Lenntech Water treatment & air purification Holding B.V. dostupné z <http://www.lenntech.com/phosphorus-cycle.htm>

WHO 2003: Eutrophication and health [online] Dostupné z <http://ec.europa.eu/environment/water/water-nitrates/pdf/eutrophication.pdf>