

Sloučeniny fosforu

Geneze

Přírodním zdrojem fosforu ve vodách je rozpouštění a vyluhování některých půd, minerálů a zvětralých hornin. Obsah fosforu v půdách se pohybuje v rozmezí od 400 do 1 200 mg.kg⁻¹. Hlavním primárním minerálem je apatit $[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2.\text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2]$, variscit $(\text{AlPO}_4.2\text{H}_2\text{O})$ a vivianit $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2.8\text{H}_2\text{O}]$. Do geochemického oběhu je fosfor začleňován zvětráváním vyvěřelých i metamorfovaných hornin.

Antropogenním zdrojem anorganického fosforu mohou být některé prací, čistící, odmašťovací a mycí prostředky, včetně protikoročních a protiinkrustačních přípravků. Dalším zdrojem anorganického fosforu jsou fosforečnanová hnojiva a zdrojem anorganického i organického fosforu je fosfor obsažený v živočišných odpadech. Významným bodovým zdrojem mohou být velkochovy hospodářských zvířat. **Člověk vylučuje denně** asi 1,5 g fosforu, který přechází do splaškových odpadních vod. Splaškové vody však obsahují také fosforečnany z pracích prostředků a tím se **specifická produkce fosforu zvyšuje** na 2 až 3 g P na 1 obyvatele za den. Dalším zdrojem **fosforu organického původu** je **rozkládající se biomasa fytoplanktonu a zooplanktonu**, usazující se na dně jezer, nádrží a toků. Sloučeniny fosforu se dostávají do povrchových vod i z **atmosférických depozic**.

Formy výskytu ve vodách

Celkový fosfor ($P_{\text{celk.}}$) ve vodách se dělí na **rozpuštěný** ($P_{\text{rozp.}}$) a **nerozpuštěný** ($P_{\text{nerozp.}}$). Poměrné zastoupení obou forem závisí na druhu použitého filtru (obvykle s velikostí pórů 0,45 μm). Rozpuštěný a nerozpuštěný fosfor se dále dělí na **anorganický** ($P_{\text{anorg.}}$) a **organický** ($P_{\text{org.}}$) vázaný. **Rozpuštěný anorganický vázaný fosfor** se dále dělí na **orthofosforečnanový** (P_{ortho}) a **polyfosforečnanový** (P_{poly}). **Analyticky** se běžně rozlišuje **celkový fosfor**, **orthofosforečnanový fosfor** a **fosfor vázaný v hydrolyzovatelných fosforečnanech** (polyfosforečnany a některé organofosforečné sloučeniny).

Název **rozpuštěný orthofosforečnanový fosfor** není zcela přesný, protože při stanovování molybdenanovou metodou jsou do výsledku zahrnuty nejenom jednoduché a komplexní formy orthofosforečnanů, ale někdy i část fosforu vázaného labilními vazbami v některých organických i anorganických sloučeninách. Hovoří se proto přesněji o **rozpuštěném reaktivním fosforu** (P_{RRP}). Avšak tento název bývá obvykle nahrazován termínem **orthofosforečnany**, protože název reaktivní fosfor není dosud příliš rozšířen.

Dále se ukázalo, že fytoplankton je schopen využívat nejenom rozpuštěný orthofosforečnanový fosfor, ale rovněž orthofosforečnany adsorbované na povrchu nerozpuštěných látek. Proto byl zaveden ještě další termín tzv. **biologicky dostupný (využitelný) fosfor**, který zahrnuje jak rozpuštěné orthofosforečnany, tak i orthofosforečnany volně vázané na nerozpuštěných látkách.

Nerozpuštěný anorganicky vázaný fosfor je tvořen různými fosforečnany Ca, Mg, Fe, Al aj., buď volně dispergovanými, nebo chemicky či sorpčně vázanými na jiných anorganických nebo organických rozpuštěných látkách a sedimentech. V úvahu přichází i koprecipitace¹, např. s kalcitem (CaCO_3) v povrchových vodách. Jejich vznik bude podrobněji popsán v části o vlastnostech.

Nerozpuštěný organicky vázaný fosfor je přítomen v různých organismech jako fosfolipidy, fosfoproteiny, nukleové kyseliny, fosforylované polysacharidy aj.

Rozpuštěný anorganicky vázaný fosfor se může vyskytovat ve vodách ve formě jednoduchých nebo komplexních orthofosforečnanů nebo polyfosforečnanů v iontové nebo neiontové formě.

Při hodnotách pH přírodních vod v okolí neutrálního bodu převládají z orthofosforečnanů ionty H_2PO_4^- a HPO_4^{2-} . Ionty PO_4^{3-} se počínají významněji uplatňovat teprve při hodnotách pH vyšších než 12. **Komplexní formy orthofosforečnanů** mají rozdílnou stabilitu. K těm **velmi stabilním** patří např. fosfatokomplexy Fe a Al, na rozdíl od $[\text{CaHPO}_4]^0$ a $[\text{MgHPO}_4]^0$.

Z polyfosforečnanů přicházejí ve vodách v úvahu zejména di- a trifosforečnany v jednoduchých nebo komplexních formách a mohou mít buď řetězovou (katena-polyfosforečnany)² nebo cyklickou strukturu (cyklo-polyfosforečnany).

Výskyt ve vodách

Hmotnostní koncentraci sloučenin fosforu ve vodách lze doporučit udávat **nikoliv v iontové formě** (jako PO_4^{3-} , resp. HPO_4^{2-}), ale ve **formě prvku (P)**. Nejsprávnější je vyjadřování v **látkových koncentracích**, kdy $1 \text{ mol P} = 1 \text{ mol PO}_4^{3-} = 1 \text{ mol HPO}_4^{2-}$, takže koncentrační údaj je stále stejný.

$$1 \text{ mg P} = 3,066 \text{ mg PO}_4^{3-} = 32,29 \text{ } \mu\text{mol}$$

$$1 \text{ mg PO}_4^{3-} = 0,326 \text{ mg P} = 10,53 \text{ } \mu\text{mol}$$

V **zemědělské literatuře** se dosud používá vyjadřování pomocí P_2O_5 , Při výrobě **pracích a čisticích** prostředků obsahujících fosfor se většinou používá **trifosforečnan pentasodný** $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (se zkratkou **TPP** podle staršího názvu tripolyfosforečnan sodný).

Pro přepočty platí:

$$1 \text{ mg P} = 2,29 \text{ mg P}_2\text{O}_5$$

$$1 \text{ mg P} = 3,959 \text{ mg TPP bezvodého}$$

$$1 \text{ mg P} = 5,122 \text{ mg TPP hexahydrátu (100 \%)}$$

¹ **Koprecipitace** = spolusrážení; společné vylučování málo rozpustných látek z roztoku srážením.

² **Katenací** se rozumí sklon k řetězení.

Vzhledem k **tvorbě málo rozpustných fosforečnanů** s Ca, Mg, Fe, Al apod. a vzhledem k jejich významné **chemisorpci na tuhých fázích** (hlinitokřemičitanech, hydratovaných oxidech kovů, sedimentech) se fosforečnany vyskytují ve vodách jen **ve velmi malých koncentracích**. Průměrná koncentrace orthofosforečnanového fosforu v **pitných vodách podzemního i povrchového původu** v osmi regionech ČR byla asi $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. V **neznečištěných podzemních vodách** mohou být koncentrace orthofosforečnanového fosforu i nižší než $10 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$. V labské vodě v profilu Děčín byla v roce 2000 průměrná koncentrace orthofosforečnanového fosforu $0,14 \text{ mg.l}^{-1}$ s maximem $0,22 \text{ mg.l}^{-1}$ a minimem $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$. V **oligotrofních jezerech a nádržích** se nacházejí koncentrace celkového fosforu i pod $10 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$, avšak v **eutrofních jezerech a nádržích** koncentrace i přes $100 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$.

V důsledku chemických, biochemických a sorpčních procesů dochází ve stojatých vodách ke stratifikaci fosforu s periodickými změnami během roku. Fosforečnany se významně sorbují na dnových sedimentech, avšak za určitých podmínek může naopak dojít k uvolnění sloučenin fosforu zpět do kapalné fáze. V takových případech lze zjistit ve vrstvě vody nad dnovými sedimenty poměrně vysoké koncentrace fosforu, i nad 1 mg.l^{-1} .

Bohatší na fosforečnany jsou **vody z rašelinišť**, kde může být koncentrace fosforu i $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$ (jedná se o fosfor pocházející z rozkladu biomasy). Průměrná celková koncentrace fosforu v **mořské vodě** je asi $70 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$. V **minerálních vodách** jsou koncentrace fosforu velmi nízké díky přítomnosti vyšších koncentrací kovů tvořících málo rozpustné fosforečnany. V 11 karlovarských minerálních vodách se pohybovaly koncentrace fosforu asi od $0,04 \text{ mg.l}^{-1}$ až do $0,17 \text{ mg.l}^{-1}$ s průměrem $0,09 \text{ mg.l}^{-1}$. Průměrná koncentrace orthofosforečnanového fosforu v pitných vodách podzemního i povrchového původu v osmi regionech ČR byla $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$.

Podstatně vyšší koncentrace fosforu se nacházejí ve **splaškových odpadních vodách**, kde fosfor pochází jednak z fekálií a jednak z pracích prostředků. Koncentrace celkového fosforu se pohybují obvykle v jednotkách mg.l^{-1} , avšak při nízké specifické produkci odpadních vod mohou překročit i hodnotu 10 mg.l^{-1} . Průměrná celková koncentrace fosforu ve splaškových vodách některých měst v ČR je asi 5 mg.l^{-1} . **Zvláště bohaté** na fosfor jsou odpadní vody z **velkoprádel**, pokud se používají prací prostředky s polyfosforečnany. Zde se nacházejí koncentrace celkového fosforu řádově v desítkách mg.l^{-1} a mohou překročit i 100 mg.l^{-1} .

Při vzájemném srovnávání a vyhodnocování výsledků stanovení fosforu ve vodách je nezbytné vycházet z metodiky příslušné laboratoře a brát v úvahu možné formy výskytu, aby bylo jasné, která forma fosforu byla stanovena. Zejména je nutné dbát na způsob odlišení rozpuštěných a nerozpuštěných forem. Hlavním údajem je koncentrace **celkového fosforu**.

Vlastnosti a význam

V hydrochemii a technologii vody mají velký význam **málo rozpustné fosforečnany kovů**. Jednak ovlivňují zbytkové koncentrace fosforu ve vodách a jednak se používají pro **odstraňování některých kovů a fosforečnanů z vod**. V úvahu přicházejí zejména **málo rozpustné fosforečnany Ca, Mg, Fe a Al**.

Srážení je zpravidla účinné ve slabě kyselém prostředí. Optimální hodnota pH závisí také na látkovém poměru P:Al a P:Fe. V alkalickém prostředí je srážení fosforečnanů málo účinné. Srážení hlinitými solemi je účinnější než železitými. Pro dosažení nízkých zbytkových koncentrací fosforečnanů musí být hlinité nebo železité soli ve značném nadbytku. V anoxických nebo anaerobních podmínkách, např. v hypolimniu, v dnových sedimentech nebo v anaerobních reaktorech, může probíhat srážení železnatými solemi.

Chemie polyfosforečnanů

Z polyfosforečnanů mají v hydrochemii a technologii vody největší význam katena-polyfosforečnany s lineární strukturou. Mají protikorozi a protiinkrustační účinky, které se ve vodách projevují v koncentracích polyfosforečnanového fosforu v jednotkách mg.l^{-1} .

Mohou vázat různé kationty kovů (Ca, Mg, Fe, Mn aj.) do komplexů a udržovat je v rozpuštěné formě i za přítomnosti aniontů, se kterými obvykle tvoří málo rozpustné sloučeniny. Polyfosforečnany našly proto uplatnění v textilním průmyslu, v prádelnách, při úpravě chladicích vod a všude tam, kde vadí vyšší koncentrace Ca, Mg, Fe a Mn ve vodě. Například koncentrace polyfosforečnanů 2 mg.l^{-1} až 5 mg.l^{-1} přidávaná na 1 mg Fe nebo Mn v 1 litru zabraňuje srážení jejich hydratovaných oxidů. Přidávají se do vody, aby se zabránilo tvorbě inkrustací CaCO_3 a vylučování málo rozpustných forem Mn a Fe.

Polyfosforečnany se dále používají jako **inhibitory koroze** při rozvodu vody v ocelovém a litinovém potrubí. Protikorozi koncentrace se pohybují v jednotkách mg.l^{-1} (jako P) a závisí na molární hmotnosti polyfosforečnanů.

Velmi důležitou vlastností polyfosforečnanů, která brání jejich hromadění ve vodách, je jejich **hydrolýza**, která může být **chemická** nebo **biochemická**. Při hydrolýze dochází k uvolňování orthofosforečnanů. Hydrolýza probíhající v laboratorních podmínkách je obvykle pomalejší než v přírodních či odpadních vodách. V důsledku biologické hydrolýzy se koncentrace polyfosforečnanů v odpadních vodách čištěných biologicky výrazně snižuje, takže zatížení recipientu těmito látkami je velmi malé. Také teplota má významný pozitivní vliv. Proto v odpadních vodách z prádelen, kde se vyvažuje prádlo při teplotách kolem 90°C , bývá již většina trifosforečnanů zhydrolyzována na orthofosforečnany. Také v povrchových vodách probíhá hydrolýza poměrně rychle, obvykle v několika

dnech. Z uvedených příčin se komplexační vlastnosti polyfosforečnanů v přírodních vodách, vedoucí k remobilizaci kovů ze sedimentů a kalů, příliš neprojevují.

Význam

Sloučeniny fosforu hrají významnou úlohu v přírodním koloběhu látek. Jsou nezbytné pro nižší i vyšší organismy, které je přeměňují na organicky vázaný fosfor. Po uhynutí a rozkladu organismů se fosforečnany opět uvolňují do prostředí. Zvláště významně se fosforečnany uplatňují při růstu zelených organismů ve vodě (řas, sinic a makrofyt). Proto bývá jejich koncentrace ve vodě nádrží a jezer nejvyšší v letním období, kdy probíhá intenzivní fotosyntetická asimilace. **Fosfor má klíčový význam pro eutrofizaci povrchových vod.**

Hygienický význam fosforečnanů ve vodách je malý. Jsou **zdravotně nezávadné**. V požadavcích na jakost pitné vody nejsou uvedeny. To se týká i požadavků na jakost užitkových vod. Výjimkou je teplá voda, kde mezní hodnota pro fosforečnany je $3,5 \text{ mg.l}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$ ($1,14 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$). Podle Nařízení č. 229/2012 Evropského parlamentu a Rady je obsah fosforu limitován maximálním množstvím 0,5 g v jedné dávce pracího prostředku, vztažené ke standardní náplni pračky, hlavnímu pracímu cyklu a použití tvrdé vody. V podzemních vodách mají fosforečnany **indikační význam**. Pokud jejich koncentrace v těchto vodách náhle vzroste, svědčí to o **možnosti fekálního znečištění** (pokud lze vyloučit znečištění fosforečnanovými hnojivy). Protože se snadno zadržují v půdě chemickými procesy a adsorpcí, má vzrůst jejich koncentrace značnou indikační hodnotu.

Vzhledem k **eutrofizaci** je celkový fosfor uveden jako ukazatel přípustného znečištění povrchových vod. V příloze 3 nařízení vlády č. 401/2015 je uvedena koncentrace celkového fosforu $0,15 \text{ mg.l}^{-1} \text{ P}$ jako hodnota přípustného znečištění povrchových vod a koncentrace $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ pro povrchové vody určené pro vodárenské účely, nebo rekreaci, či chov ryb. Povrchové vody nádrží a jezer s koncentrací rozpuštěného reaktivního fosforu **pod $10 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$** lze považovat za **oligotrofní**, nad **$100 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$** již za **hypertrofní**.

Fosforečnany mají zvláštní význam **v energetice**. **Fosforečnan sodný** patří mezi **alkalizační prostředky** při konečné úpravě napájecí vody pro **vysokotlaké parní kotle**. Chrání proti korozi, zabraňuje tvorbě úsad a snižuje rozpustnost SiO_2 v páře. Požadované koncentrace ortofosforečnanového fosforu se v kotelní vodě pohybují obvykle v jednotkách mg.l^{-1} .