

**J I H O Č E S K Á U N I V E R Z I T A  
V Č E S K Ý C H B U D Ě J O V I C Í C H**

**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**

**Sorpce fosforu na fotochemicky indukovaných  
částicích**

Bakalářská práce

**Kristýna Frejlachová**

Školitel: Petr Porcal, Ing., Ph.D.

Hydrobiologický ústav České Budějovice

České Budějovice 2014

**Frejlachová, K. (2014):** Sorpce fosforu na fotochemicky indukovaných částicích [Phosphorus sorption on photochemically induced particles] – p 34., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

## **Anotace**

Tato bakalářská práce se zabývá studiem sorpce fosforu na fotochemicky indukovaných částicích. Teoretická část pojednává o výskytu fosforu a organických látek ve vodě a shrnuje možnosti jejich spolusrážení. Experimentální část se zaměřuje na vznik partikulovaných částic železa a hliníku v závislosti na počátečních parametrech testovaných vzorků. Následně je testována sorpce radioaktivně značeného  $^{33}\text{P}$  na vznikajících nerozpuštěných částicích.

## **Annotation**

This Bachelor thesis studies sorption of phosphorus on photochemically induced particulate matter. Theory part is about the forms of phosphorus and organic matter in water and summaries coprecipitation of phosphorus and organic matter. Experiments deal with the formation of particulate matter and its composition with regards to initial concentration of aluminium and iron. The sorption of radioactive  $^{33}\text{P}$  on newly formed particles is tested.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejich internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 23. 4. 2014

.....

## **Poděkování**

Touto cestou bych ráda poděkovala Ing. Petru Porcalovi Ph.D. za trpělivost a cenné rady při psaní této bakalářské práce.

Další poděkování patří Hydrobiologickému ústavu Biologického Centra AVČR v Českých Budějovicích za možnost psaní bakalářské práce a provádění veškerého testování na tomto pracovišti.

Naposlední poděkování pak směřuje k rodině, která mě při psaní podporovala.

## Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>1</b>
1.1	Organické látky rozpuštěné ve vodě	2
1.1.1	<i>Huminové látky</i>	3
1.2	Fosfor	4
1.2.1	<i>Formy výskytu P ve vodě</i>	5
1.2.2	<i>Význam fosforu v prostředí</i>	6
1.3	Železo a hliník ve vodách	7
1.3.1	<i>Hydrolyza kovů</i>	7
<b>2</b>	<b>Materiál a metody</b>	<b>10</b>
2.1	Lokality a vzorky	10
2.2	Chemické analýzy	13
2.2.1	<i>Stanovení pH</i>	13
2.2.2	<i>Stanovení železa a hliníku pomocí metodou AAS</i>	13
2.2.3	<i>Stanovení uhlíku</i>	13
2.3	Metodika experimentu	13
2.3.1	<i>Ozařování</i>	13
2.3.2	<i>Sorpce <sup>33</sup>P na vzniklých partikulích</i>	14
2.3.3	<i>Pokles aktivity <sup>33</sup>P</i>	15
2.3.4	<i>Stanovení reaktivního fosforu</i>	15
<b>3</b>	<b>Výsledky</b>	<b>16</b>
3.1	DOC	16
3.2	Kovy	17
3.3	Aktivita <sup>33</sup> P	18
<b>4</b>	<b>Diskuse</b>	<b>24</b>
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>27</b>
<b>6</b>	<b>Citovaná literatura</b>	<b>28</b>
<b>7</b>	<b>Přílohy</b>	<b>30</b>

# 1 Úvod

Překvapivý objev ozónové díry nad Antarktidou v 70. letech 20. stolní odstartoval zájem o fotochemické, případně fotochemicky indukované změny v přírodních ekosystémech.

Pokles ozonu ve stratosféře znamená nižší zadrženi nebezpečného UV záření v horních vrstvách atmosféry a jeho zvýšený dopad na zemský povrch (Tabin, 2008). Fotochemie přírodních vod je poměrně nový obor, který se neustále rozvíjí (Brezonik, 1994) Fotochemické reakce ovlivňují anorganické i rozpuštěné organické látky ve vodě, které jsou hlavní zásobárnou uhlíku, energie a živin vodních organismů, tedy i nejdůležitějším zdrojem výživy bakterií ve vodě (Brezonik & Arnold, 2011; Findlay & Sinsabaugh, 2003; Gerardi, 2006).

Fotochemicky indukované změny ve struktuře rozpuštěných organických látek (DOM) mohou vést společně s hydrolyzou původně organicky vázaných kovů k tvorbě nerozpustných částic (Porcal et al., 2010). Problematika sorpčních vlastností takto nově vzniklých částic nebyla doposud intenzivně studována.

Tato bakalářská práce je věnována studiu možné sorpce fosforu na fotochemicky indukovaných částicích v přírodních vodách.

## Cíl práce

Studium schopnosti partikulovaných částic vznikajících během fotochemického rozkladu rozpuštěných organických látek v povrchových vodách ČR s rozdílnou počáteční koncentrací rozpuštěného organického uhlíku, hliníku, železa a pH vázat rozpuštěný fosfor.

## 1.1 Organické látky rozpuštěné ve vodě

Přírodní organické látky (NOM – Natural Organic Matter) hrají důležitou roli v chemii přírodních vod (Brezonik & Arnold, 2011). Jejich celková suma často i vícenásobně převyšuje množství organické hmoty vázané v biomase planktonu. Zdrojem rozpuštěných organických látek jsou vylučované produkty fotosyntézy řas a makrovegetace, organické sloučeniny uvolněné mikrobiálním rozkladem uhynulých organismů (Lellák & Kubiček, 1991).

Podle velikosti se NOM dělí na rozpuštěné (DOM – Dissolved Organic Matter) a nerozpuštěné (POM – Particulate Organic Matter). Hranice mezi rozpuštěnou a nerozpuštěnou formou je definována velikost pórů filtračního média, většinou 0,45 μm. (Pitter, 1999).

DOM je složitou směsí aromatických a alifatických uhlovodíkových struktur s mnoha typy funkčních skupin (– S –, – COOH, – OH, – SH, – NH<sub>2</sub> a další). Celková velikost DOM se pak může pohybovat v molekulární hmotnosti od několika set až 10000 daltonů (Leenheer & Croué, 2003, ).

Rozpuštěné organické látky jsou hlavní zásobárnou uhlíku, energie a živin vodních organismů, tedy nejdůležitějšími zdroji výživy bakterií (Gerardi, 2006).

Rozpuštěné organické látky mohou být buď alochtonního, nebo autochtonního původu. Autochtonního původu jsou organické látky vznikající ve vodě životní činností rostlinných a živočišných organismů, jako jsou řasy a bakterie, a jsou biologicky odbouratelné. Autochtonní mají půdotvorný původ, kdy se dostávají do vody z vnějšího prostředí pomocí i jiných přírodních zdrojů (například dřeva, listů apod). (Leenheer & Croué, 2003, ; Brezonik & Arnold, 2011).

Rozpuštěné organické látky hrají velkou roli ve fotochemii přírodních vod. V alochtonních i autochtonních DOM jsou obsaženy chromofory, které jsou schopné absorbovat světlo a tím indukovat fotochemické reakce DOM, což má vliv na koloběh uhlíku (Brezonik & Arnold, 2011).

Působením UV záření dochází k transformaci a poklesu organických látek fotodekarboxylací na CO a CO<sub>2</sub>. Vystavení rozpuštěných organických látek slunci způsobí, že dojde ke snížení schopnosti bakterií využít rozpuštěného uhlíku (Steinberg, 2003). Podle Straškrabové & kolektivu (1996) jsou právě bakterie jediné organismy ve vodě schopné

využít rozpuštěné organické látky a přeměnit je na partikulované, čímž se stávají využitelné pro vyšší články potravního řetězce.

Ve vodě jsou velmi běžné alochtonní, těžko rozložitelné organické sloučeniny ze skupiny huminových kyselin vyloužených z půdy a okolí vodních ploch (Lellák & Kubiček, 1991).

### **1.1.1 Huminové látky**

Hlavním typem DOM v povrchových vodách jsou huminové látky (Brezonik & Arnold, 2011), které se ve vodě tvoří humifikačními reakcemi odumřelých rostlin a živočichů (Kalavská & Holoubek, 1987). Přítomnost huminových látek ve vodách se projevuje jejich žlutohnědým zbarvením (Hartman, Příkryl, & Štědranský, 1998).

Huminové látky řadíme mezi vysokomolekulární převážně cyklické sloučeniny aromatického charakteru (Pitter, 1999). Na základě rozpustnosti je dělíme na huminové kyseliny, fulvinové kyseliny (fulvokyseliny) a huminy (Brezonik & Arnold, 2011; Wetzel, 1983).

Huminy jsou ve vodě nerozpustné. Huminové kyseliny jsou nerozpustné ve vodě s pH nižším než 2, při vyšším pH jsou rozpustné. Fulvinové kyseliny jsou rozpustné ve vodě a zůstávají v roztoku i po vysrážení huminových kyselin. Jejich chemická struktura a vlastnosti jsou podobné kyselějším huminovým kyselinám, ovšem s méně výrazným aromatickým charakterem a lepší rozpustností ve vodě. Zpravidla tedy mezi huminovými látkami převládají právě fulvinové kyseliny (Pitter, 1999; Kalavská & Holoubek, 1987).

Základní struktura fulvinových a huminových kyselin není doposud zcela známa. Z chemického hlediska (Schnitzer & Khan, 1978) uvádí složení huminových látek uvedených v Tabulce I.



**Tabulka I:** Elementární složení huminových látek.

<b>Prvek</b>	<b>Huminové kyseliny % hmotnosti</b>	<b>Fulvokyseliny % hmotnosti</b>
O	35,5	44,8
N	3,2	2,1
S	0,8	1,9
C	56,2	45,7
H	4,7	5,4

Z funkčních skupin obsahují molekuly huminových látek hlavně karboxylové a fenolické OH skupiny. Tyto skupiny jsou příčinnou polárního charakteru huminových látek a jsou příčinou kyselosti a komplexační a sorpční kapacity huminových látek

Huminové látky mají komplexační vlastnosti způsobené přítomností většího počtu karboxylových a fenolových skupin. Komplexotvorné vlastnosti fulvinových a huminových kyselin jsou příčinou větších koncentrací kovů v huminových vodách (Pitter, 1999; Leenheer & Croué, 2003, ).

## **1.2 Fosfor**

Fosfor je potřebným prvkem pro veškeré živé organismy na Zemi. Je nezbytnou složkou molekul přenášejících energii (ATP, ADP a AMP) a molekul nesoucí genetickou informaci (DNA a RNA) (Greenwood & Earnshaw, 1993). Fosfor je také obsažen v nízkomolekulárních esterech enzymů a vitamínech (Wetzel, 1983).

V přírodě je fosfor svým obsahem přibližně 11. prvkem pořadí výskytu v horninách zemské kůry (Greenwood & Earnshaw, 1993). Vyskytuje se hlavně v minerálech jako apatit, variscit, strengit a vivianit (Pitter, 1999). Hlavním geologickým zásobníkem fosforu jsou sedimenty a bazické horniny, které vznikly v dávné geologické minulosti Země (Lellák & Kubiček, 1991).

Přírodním zdrojem fosforu ve vodách je především rozpouštění a vyluhování minerálů a zvětralých hornin (Pitter, 1999).

Antropogenním zdrojem anorganického fosforu jsou pak fosforečnany z mycích (např. tablety a saponáty do myček) a pracích prostředků (do roku 2006 - vyhláška ministerstva

životního prostředí) v odpadních vodách měst a z průmyslové výroby. Člověk denně vylučuje asi 1,5 g fosforu, který přechází do splaškových odpadních vod a tím zvyšuje společně s výše uvedenými antropogenními zdroji produkci fosforu na 2 až 3 g na obyvatele za den (Pitter, 1999; Heteša & Kočková, 1997).

Organicky vázaný fosfor je produktem biologických procesů (rozklad vodní flóry a fauny, živočišné odpady, procesy biologického čištění odpadních vod atd.). Dalším zdrojem organického fosforu je rozklad biomasy a její usazování na dně vodních ploch (Valentová, Máchová, & Kocour Kroupová, 2013).

### 1.2.1 Formy výskytu P ve vodě

Z fyzikálního hlediska lze celkový fosfor rozdělit na nerozpuštěné a rozpuštěné formy. Při analýze vod se toto rozdělení provádí použitím filtru s průměrnou velikostí póru 0,45 $\mu$ m (Horáková a kol. , 2003). Rozpuštěný a nerozpuštěný fosfor se dále dělí na anorganicky a organicky vázaný (Pitter, 1999).

Nerozpuštěný fosfor zahrnuje sloučeniny fosforu v živých organismech (nukleonové kyseliny, fosfoproteiny, enzymy, vitamíny, apod.), sloučeniny adsorbované na anorganické látky a fosfor obsažený v mrtvé organické hmotě - detritu (Wetzel , 1983).

Rozpuštěný se může vyskytovat především jako orthofosforečnany, organické komplexy s huminovými látkami a polyfosforečnany (Heteša & Kočková, 1997). Převládající formou orthofosforečnanu ve vodě, především v okolí neutrálního pH, je  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a  $\text{HPO}_4^{2-}$  (Brezonik & Arnold, 2011). Rozpuštěný orthofosforečnan je velmi reaktivní. V přítomnosti dvou a vícemocných kationtů kovů jako Fe a Al, může docházet k tvorbě komplexních forem jako například  $[\text{FeHPO}_4]^+$ ,  $[\text{AlHPO}_4]^+$  (Pitter, 1999).

## 1.2.2 Význam fosforu v prostředí

Fosfor je důležitým biogenním prvkem. Limituje biologickou produktivitu ve vodních ekosystémech (Hartman, Příkryl, & Štědranský, 1998). Je nezbytným pro nižší i vyšší organismy, které ho přeměňují na fosfor organicky vázaný (Pitter, 1999).

V organismech je podíl fosforu vyšší a stálý (Lellák & Kubíček, 1991). Ve vodním prostředí je množství fosforu nejvyšší v zimě, kdy dochází k mineralizaci v sedimentech dna, kam se ukládají těla odumřelých živočichů (Heteša & Kočková, 1997).

Po uhynutí a následném rozkladu organismů se fosfor vrací z části zpět do koloběhu (Lellák & Kubíček, 1991), aniž by docházelo ke spotřebě fosforu jinými organismy (Heteša & Kočková, 1997). Významný je fosfor především pro růst sinic a řas ve vodě. Využíván je fosfor také bakteriemi (Brezonik & Arnold, 2011; Lellák & Kubíček, 1991; Pitter, 1999).

Nadměrný přísun živin do vodních útvarů působí změny ve vodních ekosystémech. Urychluje se například proces eutrofizace (Eutrophication: Causes, consequences, correctives, 1969), která způsobuje snížení koncentrace kyslíku potřebného pro vodní organismy (Kalff, 2002).

Fosfor není toxický prvek (Claude, 2000), zdravotní rizika pro člověka nebyly prokázány (Pitter, 1999). V požadavcích na jakost pitné vody nejsou přesné hodnoty uvedeny. Náhlý nárůst koncentrace fosforečnanů však může indikovat případné fekální znečištění zdrojů pitné vody (Horáková a kol. , 2003). Celkový fosfor patří tedy mezi ukazatele přípustného znečištění městských odpadních vod. Hodnota pro vodárenské toky je  $0,15 \text{ mg l}^{-1}$  a pro ostatní povrchové vody  $0,4 \text{ mg l}^{-1}$  (Pitter, 1999). V rybnících využívaných především na chov ryb je hranice udržována do maximální výše  $0,3 \text{ mg l}^{-1}$  (Hartman, Příkryl, & Štědranský, 1998).

### 1.3 Železo a hliník ve vodách

Rozpuštěné organické látky (DOM) ve vodě jsou schopné komplexně vázat železo a hliník. Koncentrace kovů vázaných s rozpuštěným organickým uhlíkem závisí na vlastnostech DOC, pH a dalších podmínkách (Brezonik, 1994). Porcal et al. (2009) ukazují, že fotochemickou degradací dochází ke snížení schopnosti DOM vázat kovy a ke změně ve vazebných vlastnostech DOM, čímž dojde k uvolnění iontových forem kovů.

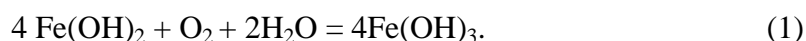
Železo se v závislosti na různých faktorech vyskytuje ve vodách v oxidačním stupni II nebo III. V podzemních vodách převládá dvojmocné železo, jehož existence je vázaná na nepřítomnost kyslíku ve vodě (Heteša & Kočková, 1997). V povrchových vodách obsahujících rozpuštěný kyslík je železo v oxidačním stupni III (Brezonik & Arnold, 2011).

Hliník se ve vodě nachází v rozpuštěné formě pouze v oxidačním čísle III jako kation hexaaquahlinitý  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (Pitter, 1999; Essington, 2004). Chemie hliníku ve vodě je velice důležitá. Rozpuštěný hliník v kyselých vodách, kde je jeho rozpustnost vysoká, může být toxický pro ryby a další vodní živočichy. Sražený  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se při vyšších hodnotách pH zachytává na žábrách ryb a tím zabraňuje vstřebávání  $\text{O}_2$  (Brezonik & Arnold, 2011).

#### 1.3.1 Hydrolýza kovů

Železo

Transformace železa z rozpustného dvojmocného  $\text{Fe}^{2+}$  na nerozpustné trojmocné  $\text{Fe}^{3+}$  v procesu oxidace a redukce je závislá na kyslíkovém režimu (Lellák & Kubíček, 1991), pH a oxidačně-redukčním potenciálu (Pitter, 1999). Při vývěru vody obsahující  $\text{Fe}^{2+}$  se dostává do kontaktu se vzduchem a železo přechází v rezavou sraženinu málo rozpustného hydroxidu  $\text{Fe}^{3+}$ .



Oxidovaná forma  $\text{Fe}^{3+}$  je nerozpustná v neutrálním pH v důsledku silné tendence tvořit hydroxo a oxo sloučeniny (Brezonik & Arnold, 2011).

V případě, že se železo  $\text{Fe}^{2+}$  dostane do horních vrstev vody, kde při styku s kyslíkem oxiduje na  $\text{Fe}^{3+}$  může dojít k hydrolyze (Heteša & Kočková, 1997). Hydrolyzou  $\text{Fe}^{3+}$  dochází k tvorbě mononukleárních hydroxokomplexů železa  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  (Essington, 2004).

Mononukleární hydroxoželezitany dále polymerují a vznikají polynukleární hydroxokomplexy, např. dimer  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{4+}$ . V průběhu dalších reakcí vznikají z  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$   $\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_7^{3+}$ ,  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5^{5+}$ ,  $\text{Fe}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}^{6+}$  (Brezonik & Arnold, 2011). Tvorbou těchto komplexů dojde k vzniku koloidní disperze a koagulací vzniká sraženina hydratovaného oxidu. Průběh hydrolyzy závisí na hodnotě pH, a poměru mezi  $\text{OH}^-$  ionty a počáteční koncentraci železa (Pitter, 1999).

## Hliník

Hydrolyzou hliníku vznikají hydroxohlinitany  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Dalším procesem hydrolyzy může dojít k tvorbě polymerních více jaderných komplexů jako jsou  $\text{Al}_{17}(\text{OH})_{47}^{4+}$  a  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ . (Brezonik & Arnold, 2011; Essington, 2004).

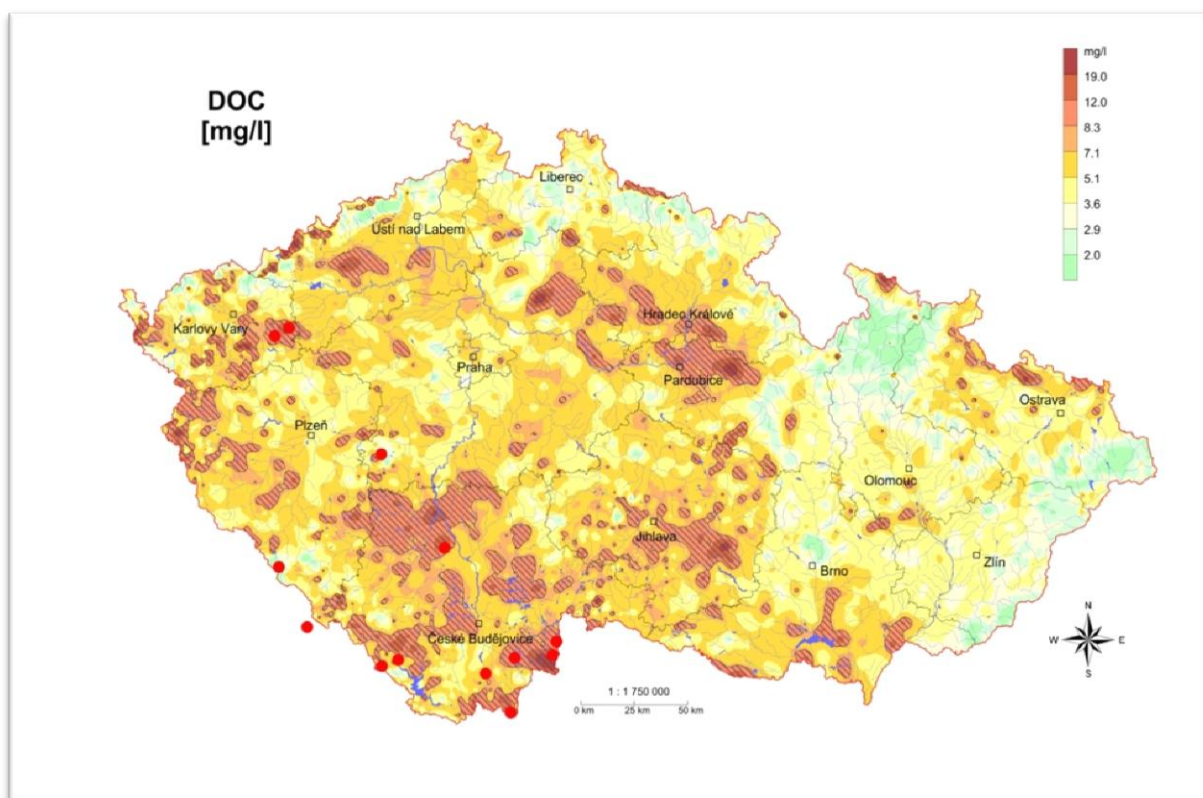
Se vznikem hydroxokomplexů souvisí i koloběh fosforu ve vodě (Lellák & Kubiček, 1991), kdy dochází k sorpci fosforečnanů na hydroxokomplexy  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Al}^{3+}$ . (Kalff, 2002). Fosfátové ionty absorbované na  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  hydroxokomplexy železa a hliníku tvoří nerozpustné fosfátové sloučeniny (Obrázek 1). Reakcí vznikající koloidní částice jsou nazývány mikrovločky a sedimentují u dna na velkých plochách hydroxidů kovů a přispívají tak k nedostupnosti fosforu ve vodě pro organismy (Brezonik & Arnold, 2011; Hendricks, 2006).

Tímto mechanismem se může stát fosfor limitujícím faktorem pro rozvoj fytoplanktonu. Ve vodách s nadbytkem fosfátu (v důsledku vysrážení železa z vody), se může železo stát limitujícím faktorem pro růst rostlin (Lellák & Kubiček, 1991).

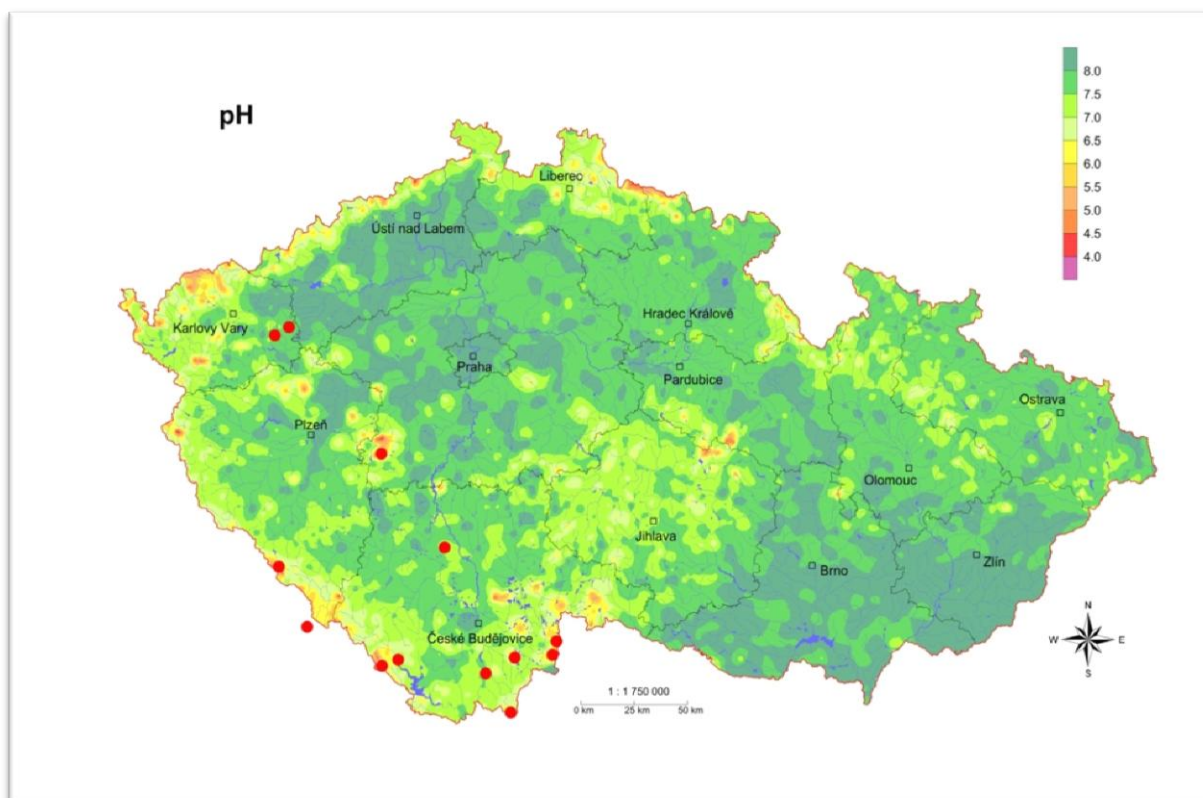
## 2 Materiál a metody

### 2.1 Lokality a vzorky

Výběr vzorků byl podmíněn vyšším obsahem rozpuštěného uhlíku ve vodě (DOC) a současně druhou podmínkou bylo pokrytí různých rozsahů hodnot pH pro prokázání rozdílného chování vod v závislosti na pH a obsahu rozpuštěného organického uhlíku. Odběrové lokality byly vytipovány pomocí Atlasu chemismu povrchových vod České republiky (Majer et al., 2012).



**Obrázek 1:** Koncentrace DOC povrchových vod v České republice s označenými místy odběru (Majer et al., 2012).



**Obrázek 2:** pH povrchových vod v České republice s označenými místy odběru (Majer et al., 2012).

Celkem bylo odebráno 19 vzorků povrchových vod, které byly ihned na místě odběru zfiltrovány přes sítko 40  $\mu\text{m}$  k odstranění hrubých nečistot zvířených během odběru. Vzorky byly převáženy v 20 litrových barelech zabalených do tmavé fólie, bránící průniku světla a okamžitě zpracovávány v laboratoři na HBÚ AV ČR v Českých Budějovicích.

V laboratoři byly vzorky zfiltrovány přes 0,4 $\mu\text{m}$  skleněný filtr (MACHEREY NAGEL, Německo). A uchovávány v chladicím boxu při teplotě 4°C. V jednotlivých vzorcích byly stanoveny následující chemické parametry: DOC, pH, koncentrace Al a Fe, rozpuštěný fosfor (Tabulka II), anionty ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ) a kationty ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). (Tabulka P1 a P2 v příloze).

**Tabulka II:** Počáteční rozpuštěné koncentrace Al, Fe, DOC, rozpuštěného reaktivního fosforu (RRP) a pH. Hodnoty jsou uváděny jako průměr ± směrodatná odchylka.

Vzorek Datum odběru	pH	Al ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Fe ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	DOC ( $\text{mg l}^{-1}$ )	RRP ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )
PL1 14.5.2012	4,3	1014 ± 91	237 ± 51	13,9 ± 0,6	55 ± 1
Pohoří 29.5.2012	6,0	343 ± 14	319 ± 5	13,6 ± 0,1	14 ± 6
Červené Blato 1.6.2012	3,6	565 ± 26	1097 ± 24	143,5 ± 0,8	89 ± 5
Albeřice 25.6.2012	8,2	73 ± 2	375 ± 21	4,4 ± 0,1	102 ± 1
Herstošice 25.6.2012	8,1	47 ± 4	178 ± 16	6,9 ± 0,1	22 ± 1
CT1 7.8.2012	4,6	324 ± 15	594 ± 7	12,4 ± 0,1	4 ± 1
CN2 7.8.2012	4,2	678 ± 12	1651 ± 53	30,3 ± 0,1	15 ± 4
Němec 20.8.2012	7,7	189 ± 46	447 ± 27	14,6 ± 0,3	116 ± 22
Litavka 20.8.2012	7,0	85 ± 6	133 ± 17	3,4 ± 0,2	4 ± 1
Lipno 27.8.12	6,9	313 ± 9	341 ± 20	15,0 ± 0,1	9 ± 3
Pořešín 28.8.12	7,4	84 ± 7	379 ± 13	8,9 ± 0,1	20 ± 2
Jelení potok 5.9.2012	6,5	326 ± 7	1319 ± 16	18,6 ± 0,3	10 ± 4
Rachellsee 5.9.2012	4,5	476 ± 25	318 ± 6	12,8 ± 0,1	3 ± 1
Nizni Toporowy Staw 28.9.2012	6,2	104 ± 6	875 ± 32	9,3 ± 0,3	2 ± 0
Pohoří 3.10.2012	5,9	390 ± 14	560 ± 18	16,4 ± 0,2	16 ± 5
PL1 10.10.2012	4,3	706 ± 48	271 ± 47	16,6 ± 0,2	32 ± 8
Halámky 5.9.2012	4,4	331 ± 29	1264 ± 6	18,4 ± 0,1	3 ± 2
CT1 8.10.2012	4,5	193 ± 8	531 ± 26	10,9 ± 0,3	2 ± 0
CN2 8.10.2012	4,1	367 ± 9	481 ± 8	20,6 ± 0,4	6 ± 1



## **2.2 Chemické analýzy**

### **2.2.1 Stanovení pH**

Stanovení pH bylo prováděno na stroji TIM 865 (Radiometer) po předchozí kalibraci pufrů o pH 4 a 7.

### **2.2.2 Stanovení železa a hliníku metodou AAS**

Železo a hliník byly stanovovány metodou atomové absorpční spektrometrie (VARIAN AA240Z, atomizér GTA 120) s elektrotermickou atomizací v grafitové pídce, detekční limit  $\sim 0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Metoda vyniká velkou citlivostí a je pro daný prvek specifická. Pro použití se však předpokládá převedení látky z roztoku na formu volných atomů v plynné fázi. Tento proces se nazývá atomizace, ve které se vyžaduje prostředí s vysokou teplotou. Elektrotermická atomizace v grafitové válcové pídce (Holzbecher & Churáček, 1987).

### **2.2.3 Stanovení uhlíku**

DOC byl analyzován katalytickým spalováním při  $850^{\circ}\text{C}$  (Shimadzu 5000A, Japan), s detekčním limitem  $\sim 8 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Metoda je založená na katalytické oxidaci organických látek na oxid uhličitý s následnou detekcí (Pitter, 1999).

## **2.3 Metodika experimentu**

### **2.3.1 Ozařování**

Ozařování vzorků probíhalo v křemenných nádobách propustných i pro UV záření v ozařovacím reaktoru (Rayonet Photochemical Chamber RPR-200) vybaveném UV lampami Rayonet RPR-3500 poskytujícími UV-A záření s maximem při vlnové délce 350 nm. Vzorky byly ozařovány 24 hodin (Obrázek 3). Společně byly zpracovávány i kontrolní vzorky zabalené do hliníkové fólie a vystavené stejné teplotě po stejný čas jako vzorky ozařované.

Srovnání intenzity laboratorního ozařování s přírodními podmínkami bylo testováno. Vzorek vody (PL1 14.5.2012 - Tabulka II) byl ve stejných křemenných nádobách exponován slunečnímu záření na zahradě HBÚ AV ČR v Českých Budějovicích (14. - 28.5.2012) a každý den odebírán jeden vzorek.. Porovnáním poklesu DOC v exteriéru a laboratoři bylo stanoveno, že 24 hodin ozařování v laboratoři odpovídá zhruba 1-2 dnům v přírodě.



**Obrázek 3:** Ozařované vzorky v křemenných lahvích nalevo, ozářené vzorky připravené k přidání  $^{33}\text{P}$  napravo.

### 2.3.2 Sorpce $^{33}\text{P}$ na vzniklých partikulích

Sorpce fosforu na vznikajících částicích byla testována přidavkem radioaktivně značeného  $^{33}\text{P}$  k ozářeným i kontrolním neozářeným vzorkům. Po ukončení ozařování byly vzorky přelity do 50 ml centrifugačních zkumavek (Obrázek 3). Vzorky byly testovány v triplikátech. Množství adsorbovaného  $^{33}\text{P}$  na partikulích bylo zjištěno jako rozdíl mezi aktivitou  $^{33}\text{P}$  na počátku a v daném vzorku po centrifugaci, která měla zajistit odstranění partikulí s naadsorbovaným  $^{33}\text{P}$  z roztoku (10 minut centrifugace, Hettich Mikro 120, otáčky 14000rpm). Po skončení centrifugace bylo pipetou odebráno dvakrát 0.5 ml do dvou scintilačních vialek a doplněno 4,5 ml scintilačního roztoku (Quicksafe A, Zinsser Analytic). Pro sledování časové závislosti byl celý postup opakován v časových intervalech 0, 1, 2, 4, 8, 24 a 48 hodin.

Aktivita  $^{33}\text{P}$  byla stanovována po skončení pokusu pomocí scintilačního detektoru (Packard Tri-Carb Liquid Scintillation Counter), kdy dopad fotonů vyvolá záblesk viditelného záření. Scintilační sonda se skládá ze scintilačního detektoru a fotoelektrického násobiče, který přemění viditelné záření na zesílený impuls elektrického proudu, který je dále lineárně zesílen elektronickým zesilovačem a registrován čítačem pulsů (Holzbecher & Churáček,

1987). Doba registrace impulsů byla 5 minut. Aktivita  $^{33}\text{P}$  byla vyjadřována v procentech, kde 100% odpovídalo aktivitě  $^{33}\text{P}$  v prvním vzorku bez odstranění částic centrifugací.

### 2.3.3 Pokles aktivity $^{33}\text{P}$

Pokles aktivity  $^{33}\text{P}$  způsobený sorpcí na vzniklých částicích v závislosti na čase měl charakteristický průběh exponenciálního poklesu. Pokles aktivity  $^{33}\text{P}$  byl modelován rovnicí kinetiky prvního řádu.

$$A = (A_0 - A_r) * e^{-kt} + A_r \quad (2)$$

Kde  $A_0$  je aktivita v čase 0,  $A_r$  je rovnovážná aktivita,  $k$  je rychlostní konstanta poklesu aktivity,  $t$  je čas (Porcal et al., 2009).

Poločas poklesu aktivity byl stanoven na základě rovnice (2):

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad (3)$$

Statistické srovnání odlišnosti poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  v ozařovaném a neozařovaném vzorku bylo provedeno pomocí T-testu (\*  $p < 0,05$ ; \*\*  $p < 0,01$ ; \*\*\*  $p < 0,001$ ). Přesná procenta poklesu hodnoty poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  u ozařovaného i neozařovaného vzorky byly transformovány pomocí funkce arcsin.

### 2.3.4 Stanovení reaktivního fosforu

Koncentrace rozpuštěného reaktivního fosforu byla stanovována ve filtrátu z ozářeného vzorku ihned po ozáření a následně po 48 hodinách, aby bylo možno stanovit případný rozdíl v koncentraci způsobený sorpcí fosforu na přítomných částicích, které byly odstraněny filtrací před stanovením.

Stanovení fosforu bylo provedeno molybdenem amonným a vinanem antimonylo-draselným s následnou redukcí vzniklého komplexu kyselinou askorbovou podle Kopáčka & Hejzlara, 1993. Koncentrace fosfoantimonylomolybdenové modři byla stanovena spektrofotometricky.

### 3 Výsledky

#### 3.1 DOC

Počáteční koncentrace DOC se v odebraných vzorcích pohybovala v rozsahu od 3,4 do 143 mg l<sup>-1</sup>.

V neozářeném kontrolním vzorku nedošlo po 24 hodinách ke změně koncentrace DOC. V ozářeném vzorku došlo k poklesu koncentrace DOC. Přesná data poklesu koncentrace DOC jsou uvedena v Tabulce III.

**Tabulka III:** Pokles koncentrace DOC po 24 hodinách ozáření. Hodnoty jsou uvedeny jako průměr z triplikátů ± směrodatná odchylka.

Vzorek Datum odběru	Počáteční koncentrace DOC mg l <sup>-1</sup>	Koncentrace DOC po 24 hodinách mg l <sup>-1</sup>	Pokles koncentrace DOC v %
PL1 14.5.2012	13,9 ± 0,6	10,4 ± 0,2	25%
Pohoří 29.5.2012	13,6 ± 0,1	10,9 ± 0,8	20%
Červené Blato 1.6.2012	143,5 ± 0,8	128,0 ± 5,0	11%
Albeřice 25.6.2012	4,4 ± 0,1	4,4 ± 0,1	1%
Herstošice 25.6.2012	6,9 ± 0,1	6,6 ± 0,1	4%
CT1 7.8.2012	12,4 ± 0,1	9,2 ± 0,5	26%
CN2 7.8.2012	30,3 ± 0,1	27,0 ± 0,1	11%
Němec 20.8.2012	14,6 ± 0,3	13,9 ± 0,1	5%
Litavka 20.8.2012	3,4 ± 0,2	3,3 ± 0,3	3%
Lipno 27.8.12	15,0 ± 0,1	12,3 ± 0,2	18%
Pořešín 28.8.12	8,9 ± 0,1	8,2 ± 0,2	8%
Jelení potok 5.9.2012	18,6 ± 0,3	15,8 ± 0,1	15%
Rachellsee 5.9.2012	12,8 ± 0,1	8,5 ± 0,2	33%
Nizni Toporowy Staw 28.9.2012	9,3 ± 0,3	8,2 ± 0,2	12%
Pohoří 3.10.2012	16,4 ± 0,2	12,3 ± 0,3	25%
PL1 10.10.2012	16,6 ± 0,2	12,8 ± 0,1	23%
Halámky 5.9.2012	18,4 ± 0,1	14,8 ± 0,3	19%
CT1 8.10.2012	10,9 ± 0,3	7,8 ± 0,5	29%
CN2 8.10.2012	20,6 ± 0,4	17,0 ± 0,2	18%

Celkový pokles koncentrace DOC byl v intervalu od 1 do 33% z počáteční koncentrace v testovaných vzorcích.

Pozorovaný pokles koncentrace DOC byl způsoben fotodegradací DOM (Moran & Zepp 1997). Rozpuštěná organická hmota byla vlivem UV záření degradována na skupiny fotoproduktů. První skupinou jsou organické látky s nízkou molekulovou hmotností jako

například karbonylové sloučeniny. Druhou možností je přeměna DOM na oxidy uhlíku (CO<sub>2</sub>, CO).

### 3.2 Kovy

Počáteční koncentrace železa a hliníku byla v rozmezí a 125 – 1651 µg l<sup>-1</sup> a 47 – 1014 µg l<sup>-1</sup> (Tabulka II). V kontrolních vzorcích nebyla pozorována žádná změny v koncentracích Al a Fe po 24 hodinách. V ozářených vzorcích došlo k uvolnění původně organicky vázaných kovů (Porcal et al., 2009) a jejich hydrolyze, která byla doprovázena tvorbou nerozpustných částic (Pitter, 1999). Nerozpustné částice byly zachyceny na 0.45 µm filtru (membránový filtr - nitrátcelulóza, Millipore). Filtr byl následně rozpuštěn v koncentrované HNO<sub>3</sub> a byla stanovena koncentrace Al a Fe. Koncentrace Al a Fe v nerozpustných částicích je uvedena v Tabulce IV.

**Tabulka IV:** Koncentrace nerozpustných částic železa a hliníku po 24 hodinách ozařování (průměr ze dvou filtrů ± směrodatná odchylka).

Vzorek Datum odběru	Al (µg l <sup>-1</sup> )	Fe (µg l <sup>-1</sup> )
PL1 14.5.2012	13 ± 2	5 ± 1
Pohoří 29.5.2012	8 ± 1	9 ± 1
Červené Blato 1.6.2012	8 ± 0	4 ± 0
Albeřice 25.6.2012	54 ± 11	163 ± 27
Herstošice 25.6.2012	29 ± 7	125 ± 15
CT1 7.8.2012	44 ± 18	10 ± 0
CN2 7.8.2012	29 ± 0	10 ± 0
Němec 20.8.2012	66 ± 5	450 ± 37
Litavka 20.8.2012	31 ± 5	10 ± 2
Lipno 27.8.12	0 ± 0	29 ± 10
Pořešín 28.8.12	0 ± 0	75 ± 7
Jelení potok 5.9.2012	118 ± 9	75 ± 21
Rachellsee 5.9.2012	113 ± 0	8 ± 1
Nizni Toporowy Staw 28.9.2012	86 ± 10	10 ± 0
Pohoří 3.10.2012	68 ± 38	21 ± 7
PL1 10.10.2012	0 ± 0	7 ± 2
Halámky 5.9.2012	0 ± 0	9 ± 1
CT1 8.10.2012	0 ± 0	9 ± 2
CN2 8.10.2012	0 ± 0	15 ± 11

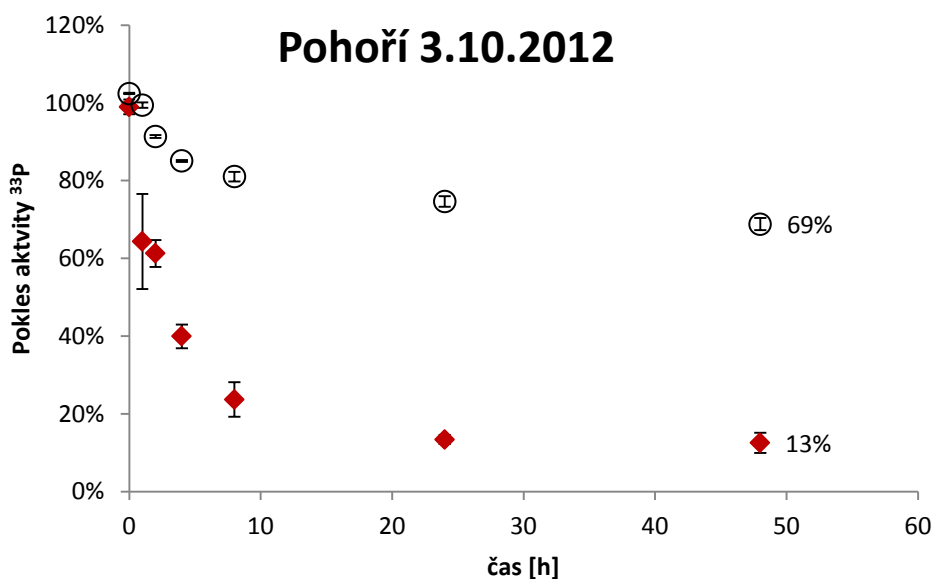
Na tvorbu nerozpustných částic železa a hliníku mělo velkou roli především pH vzorku. Podle Pitra (1999) maxima nerozpustnosti u amorfního  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  je v rozmezí hodnot pH 6,5-7,5. U  $\text{Al}(\text{OH})_3$  je to pak hodnota 6-7 pH.

Hodnoty pH v testovaných vzorcích se nacházely rozmezí od 4,3 – 8,1.

### 3.3 Aktivita $^{33}\text{P}$

Pokles aktivity  $^{33}\text{P}$  způsobený sorpcí na vzniklých nerozpustných částicích v závislosti na době od přidavku byl modelován rovnicí 2. Pro názornější interpretaci rychlosti poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  bylo zvoleno porovnávání poločasů poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  (rovnice 3).

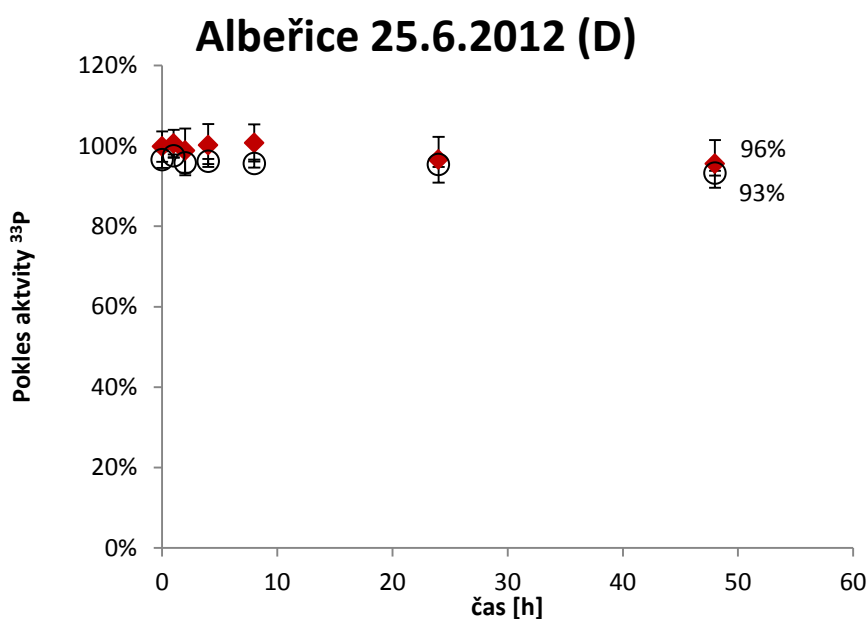
Pozorované výsledky lze rozdělit do tří charakteristických skupin. Typický průběh poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  v ozářeném a neozářeném vzorku je na Obrázku 4.



**Obrázek 4:** Pokles aktivity  $^{33}\text{P}$  v rozpuštěné formě v závislosti na době od přidavku  $^{33}\text{P}$  do ozářeného (červené kosočtverce, chybové úsečky vyjadřují směrodatnou odchylku) a neozářeného (bílé kruhy, chybové úsečky vyjadřují směrodatnou odchylku) vzorku vody z lokality Pohoří.

Ozářením vzorku došlo k uvolnění dříve organicky vázaných kovů do roztoku (Porcal et al., 2009) s následnou tvorbou nerozpustných sraženin způsobených hydrolyzou uvolněných iontových forem Al a Fe. Po přidavku radioaktivně značeného fosforu  $^{33}\text{P}$  se začal sorbovat. K sorpci docházelo především v prvních hodinách po přidavku  $^{33}\text{P}$ , jak v ozářeném vzorku, tak v menším rozsahu i v neozářeném kontrolním vzorku. Pokles v kontrolním vzorku byl pravděpodobně způsoben sorpcí na částicích menších než  $0,4\ \mu\text{m}$ , které prošly filtrem při počáteční filtraci a byly odstraněny z roztoku během centrifugace. Aktivita  $^{33}\text{P}$  v rozpuštěné formě exponenciálně klesala s časem, až dosáhla rovnovážné hodnoty, která odpovídá rovnovážné aktivitě,  $A_r$ , v rovnici (2). V neozářeném vzorku aktivita také klesala, ale rovnovážná aktivita  $^{33}\text{P}$  byla výrazně vyšší – sorpce fosforu byla tedy podstatně menší. Pokles aktivity v rozpuštěné formě byl v ozařovaném vzorku 87%, v neozářovaném značně nižší, pouze 31%.

Druhým charakteristickým typem výsledků byl výsledek ze vzorku Albeřice (Obrázek 5).

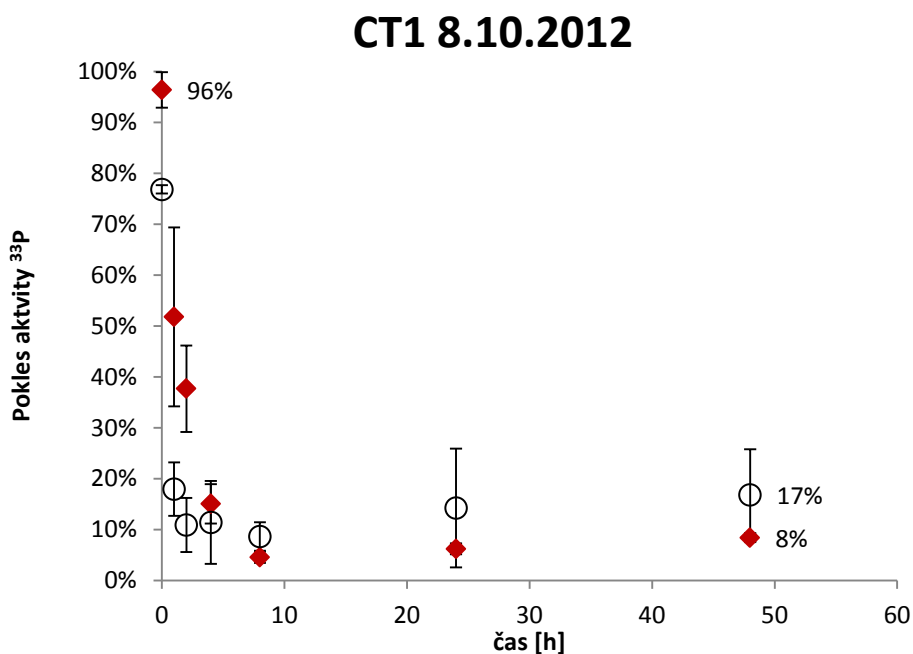


**Obrázek 5:** Pokles aktivity  $^{33}\text{P}$  vzorku vody Albeřice.

V tomto případě nedocházelo k statisticky významnému poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  u ozářeného vzorku ani u neozářeného kontrolního vzorku. Přestože došlo k tvorbě nerozpuštěných částic (Tabulka IV), nedocázelo k sorpci P. Pravděpodobným důvodem může být vyšší pH než v ostatních vzorcích (pH = 8,7), které je mimo optimální oblast pro tvorbu

partikulí. Pokles aktivity  $^{33}\text{P}$  v rozpuštěné formě byl v ozařovaném vzorku 93%, v neozařovaném 96%. Horší sorpční vlastnosti částic se pravděpodobně projeví i v nedostatečné koagulaci DOC, které v ozařovaném vzorku nepokleslo (Tabulka III).

Posledním charakteristickým výsledkem reprezentovaným vzorkem CT1 (Obrázek 6) je výsledek, u něhož došlo k poklesu rozpuštěné aktivity  $^{33}\text{P}$  jak v ozářeném, tak i v neozařeném kontrolním vzorku.



**Obrázek 6:** Pokles aktivity  $^{33}\text{P}$  vzorku vody CT1.

Pokles rozpuštěné aktivity  $^{33}\text{P}$  byl velice rychlý ihned po přidavku  $^{33}\text{P}$  jak v ozářeném, tak i neozařeném vzorku. Pravděpodobným důvodem je přítomnost velkého množství nerozpustných částic menších než  $0,4\ \mu\text{m}$  neodstraněných počáteční filtrací. Ozáření vzorku pravděpodobně indukovalo tvorbu nových nerozpustných částic, ale jejich vliv byl maskován přítomností částic menších než  $0,4\ \mu\text{m}$ , které zbyly v roztoku po počáteční filtraci a byly následně odstraněny při centrifugaci při stanovení rozpuštěné aktivity  $^{33}\text{P}$ . Z výsledků je patrné, že velice rychle došlo k ustavení sorpční rovnováhy a delším časem již mohlo docházet k uvolňování adsorbovaného  $^{33}\text{P}$ , což se projevilo nárůstem rozpuštěné aktivity  $^{33}\text{P}$  v časech 24 a 48 hodin v porovnání s časem 10 hodin.

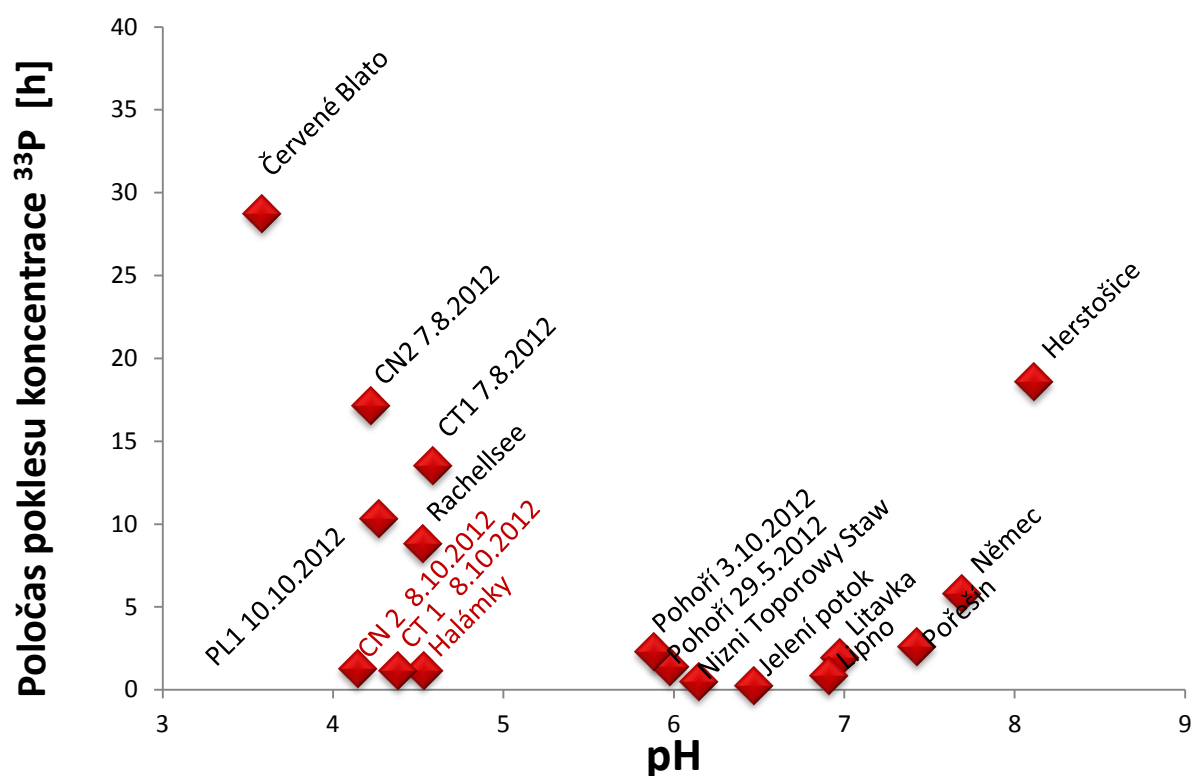


Grafy poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  všech vzorků jsou uvedeny v Tabulce P3 v příloze.

Statistické srovnání odlišnosti poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  v ozařovaném a neozařovaném vzorku je shrnuto v Tabulce V. Procentuální hodnoty poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  u ozařovaného i neozařovaného vzorky byly transformovány pomocí funkce arcsin s následným provedení T-testu pro zjištění jejich odlišnosti.

**Tabulka V:** Statistické porovnání poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  v ozařovaném a neozařovaném vzorku (t-test; \*  $p < 0,05$ ; \*\*  $p < 0,01$ ; \*\*\*  $p < 0,001$ ).

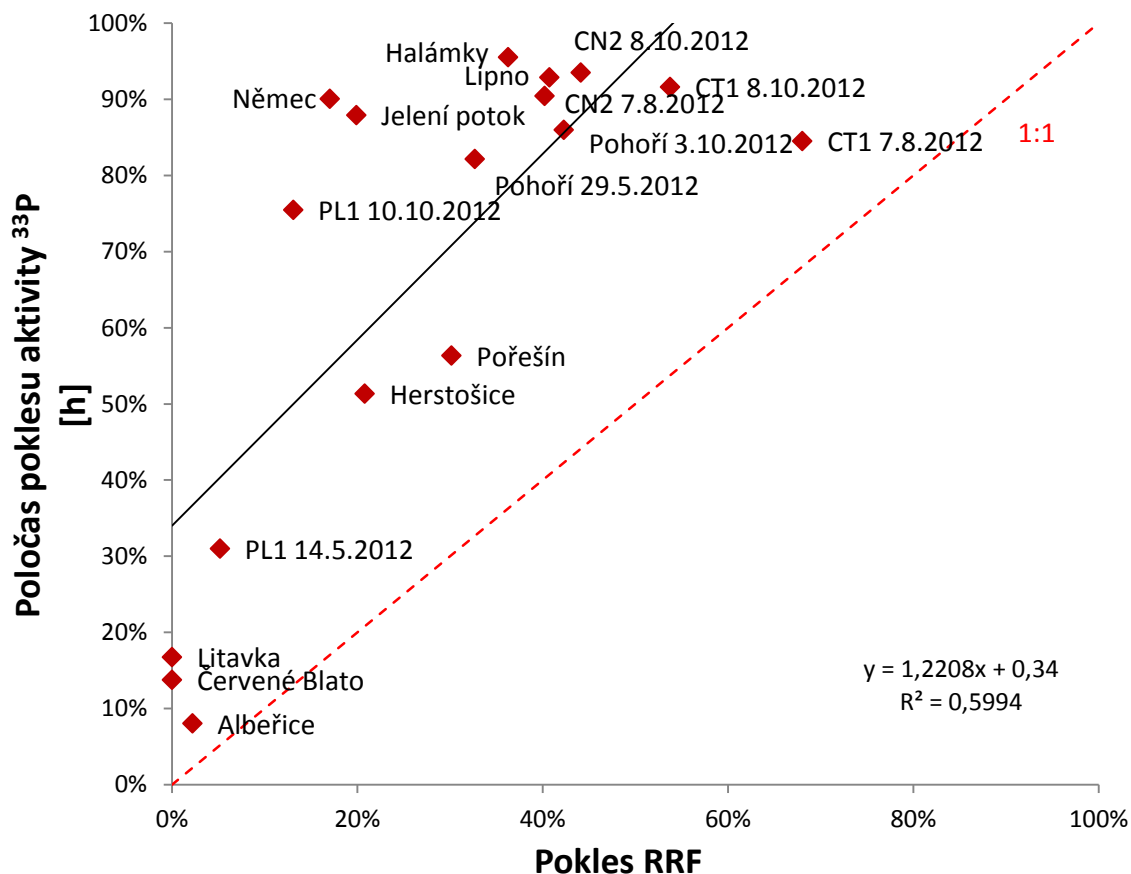
Vzorek Datum odběru	Odlišnost
PL1 14.5.2012	***
Pohoří 29.5.2012	***
Červené Blato 1.6.2012	*
Albeřice 25.6.2012	
Herstošice 25.6.2012	
CT1 7.8.2012	**
CN2 7.8.2012	*
Němec 20.8.2012	*
Litavka 20.8.2012	
Lipno 27.8.12	***
Pořešín 28.8.12	*
Jelení potok 5.9.2012	
Rachellsee 5.9.2012	*
Nizni Toporowy Staw 28.9.2012	
Pohoří 3.10.2012	***
PL1 10.10.2012	*
Halámky 5.9.2012	
CT1 8.10.2012	
CN2 8.10.2012	



**Obrázek 7:** Hodnoty poločasů poklesu koncentrace  $^{33}\text{P}$  v závislosti na pH.

Pro porovnání rychlosti poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  v rozpuštěné formě byl zvolen poločas poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$ , který se pohyboval v rozmezí od 0,5 do 80 hodin pro ozářený vzorek a od 0,1 do 971 pro vzorek neozářený. Nejvyšší pokles aktivity rozpuštěného  $^{33}\text{P}$  odpovídající nevyšší sorpci P byl pozorován ve vzorcích s nejnižšími hodnotami poločasu poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$ . Vzorky vykazující nejnižší hodnoty poločasu poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  se vyskytovaly v rozmezí pH 6 - 7 (Obrázek 7), což odpovídá maximu nerozpustnosti  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Pitter, 1999). Závislost poločasu poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  na pH by bylo možné popsat pomyslnou „U křivkou“, charakterizující nejvyšší sorpci kolem hodnot pH 6 - 7 a s klesající sorpcí P se vzrůstajícím případně klesajícím pH. Tento tvar závislosti odpovídá charakteru závislosti rozpustnosti hydroxidu železa a hliníku na pH (Obrázek 9 a 10). Výjimkou, která nezapadá do pomyslné „U křivky“ jsou vzorky Halámky z 5.9.2012, CT1 a CN2 z 8.10.2012. Jedná se o vzorky, které byly pravděpodobně ovlivněny přítomností nerozpustných částic menších než  $0,4 \mu\text{m}$ , které nebyly odstraněny během počáteční filtrace. Sorpce P v těchto vzorcích probíhala i v neozářeném kontrolním vzorku.

Vhodnost metody odhadu sorpční kapacity fosforu pomocí aktivity  $^{33}\text{P}$  byla testována porovnáním hodnot aktivit  $^{33}\text{P}$  s hodnotami poklesu koncentrace P v rozpuštěné formě po 48 hodinách nerušené sorpce (Obrázek 8).

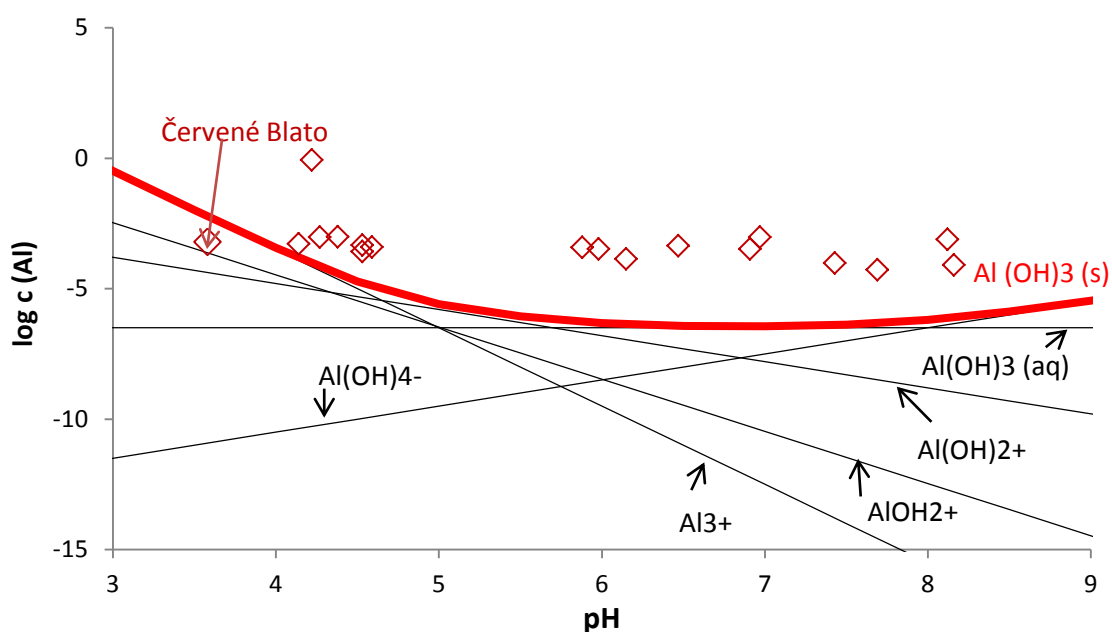


**Obrázek 8:** Vzájemná korelace mezi aktivitou  $^{33}\text{P}$  v rozpuštěné formě a poklesem měřených koncentrací rozpuštěného reaktivního fosforu po 48 hodinách. Červená čárkovaná čára reprezentuje relaci 1:1.

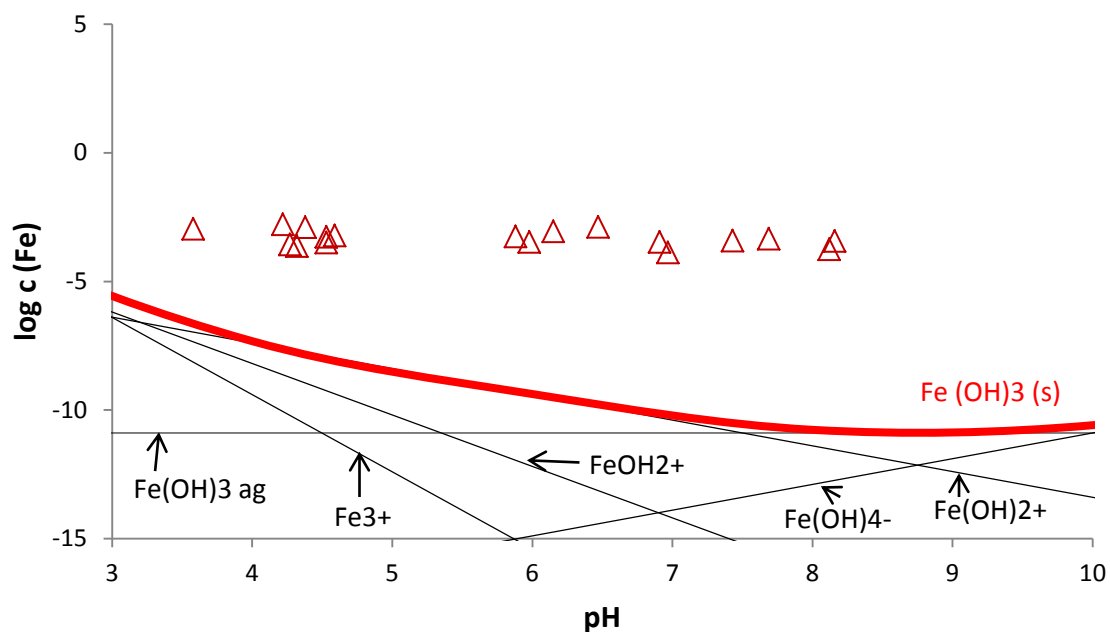
Vzájemná závislost je posunuta ve prospěch stanovení sorpce pomocí aktivity  $^{33}\text{P}$ . Tento posun je pravděpodobně způsoben zvolenou metodou separace nerozpuštěných látek. Metoda stanovení sorpce pomocí aktivity  $^{33}\text{P}$  vykazovala vyšší hodnoty díky centrifugaci, která odstranila i částice, které byly při použití filtrační metody považovány za rozpuštěné. Směrnice závislosti je velice blízká směrnici 1:1 a tudíž lze předpokládat, že metoda stanovení sorpce pomocí aktivity  $^{33}\text{P}$  je vhodná pro odhad sorpčních vlastností fosforu.

## 4 Diskuse

Expozice vzorku vody 24 hodinám UV záření byla provázena tvorbou nerozpuštěných částic tvořených především hydroxokomplexy železa a hliníku. Obrázky 9 a 10 představují distribuční diagramy forem existence Fe a Al v závislosti na pH. Jednotlivé body vyjadřují počáteční rozpuštěné koncentrace Al a Fe. Umístění těchto bodů v oblasti nerozpustného  $\text{Al(OH)}_3$  nebo  $\text{Fe(OH)}_3$  dokládá, že se jedná především o organicky vázané kovy. Důsledkem fotochemických změn je uvolnění části takto organicky vázaných kovů a jejich následná hydrolyza spojený s tvorbou nerozpustných sraženin (Porcal et al., 2009).



**Obrázek 9:** Distribuční diagram forem existence Al ve vodě s vyznačenými body jednotlivých vzorků (diagram sestaven na základě dat z Pitter, 1999).



**Obrázek 10:** Distribuční diagram forem výskytu Fe ve vodě s vyznačenými body jednotlivých vzorků (diagram sestaven na základě dat z Pitter, 1999).

Jediným bodem nacházejícím se mimo oblast sraženiny byl vzorek vody z Červeného Blata s extrémní hodnotou koncentrace rozpuštěného organického uhlíku DOC = 143 mg/l a pH = 3,6. Díky vysoké hodnotě koncentrace DOC a nízkému pH nedocházelo k tvorbě partikulí hliníku a možnost sorpce fosforu byla limitována jen na nerozpustný Fe(OH)<sub>3</sub>.

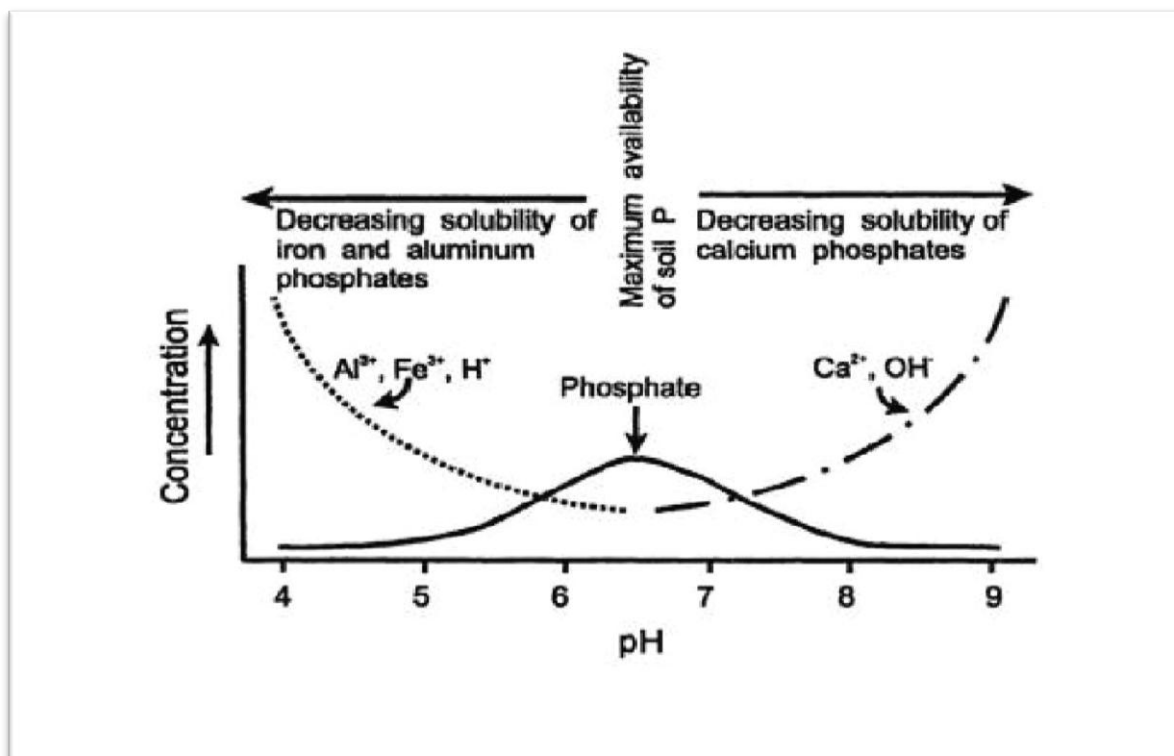
Pozorovaná přirozená sorpce fosforu na fotochemicky indukovaných částicích přinesla snížení obsahu rozpuštěného fosforu ve vzorcích a byla doprovázena vzrůstem obsahu fosforu partikulovaného. Tento proces může přirozeně probíhat v přírodních vodách vystavených slunečnímu záření. Doba laboratorní expozice odpovídala zhruba jednomu až dvou dnům v přírodních podmínkách, což umožňuje realistický odhad přírodních procesů na základě laboratorních měření. Sorpce fosforu na nerozpustných částicích snižuje jeho množství v rozpuštěné formě ve volné vodě, přičemž následkem sedimentace nerozpustných částic dojde k jeho zadržení v sedimentech na dnech vodních ploch. Dochází tedy k přirozenému snižování efektu eutrofizace vod a dostupnosti fosforu pro vodní organismy, které ho ve většině případů využívají především v rozpuštěné formě.

Doposud není znám přesný mechanismus spolusrážení (sorpce) fosforu na nerozpustných částicích. Podle Eiseltové & et al. (1996) nedochází k přímé vazbě fosforu na částice železa a hliníku. Fosfor se zde zachycuje do tvořících se hliníkových vloček, klesající na dno vodní plochy.

Procesu sorpce fosforu na nerozpustných hydroxidech železa nebo hliníku se v současné době využívá při terciální úpravě odpadních vod pro snížení koncentrace fosforu na odtoku z ČOV, kdy k odstranění fosforu dochází po přidavku koagulačních činidel jako jsou  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a  $\text{FeCl}_3$ , na něž se fosfor sorbuje (Kalff, 2002).

Podobně se procesu sorpce fosforu na nerozpustných hydroxidech železa nebo hliníku využívá ke snižování obsahu rozpuštěného fosforu v jezerech a vodních nádržích postižených eutrofizací. Zde je však nutno dbát na možné vyčerpání tlumivé kapacity vody okyselením po přidání chloridu železitého nebo síranu hlinitého. Používání síranu hlinitého je potřeba vždy zvážit vzhledem k toxickým účinkům Al pro ryby a další organismy ve vodě (Eiseltová & et al., 1996).

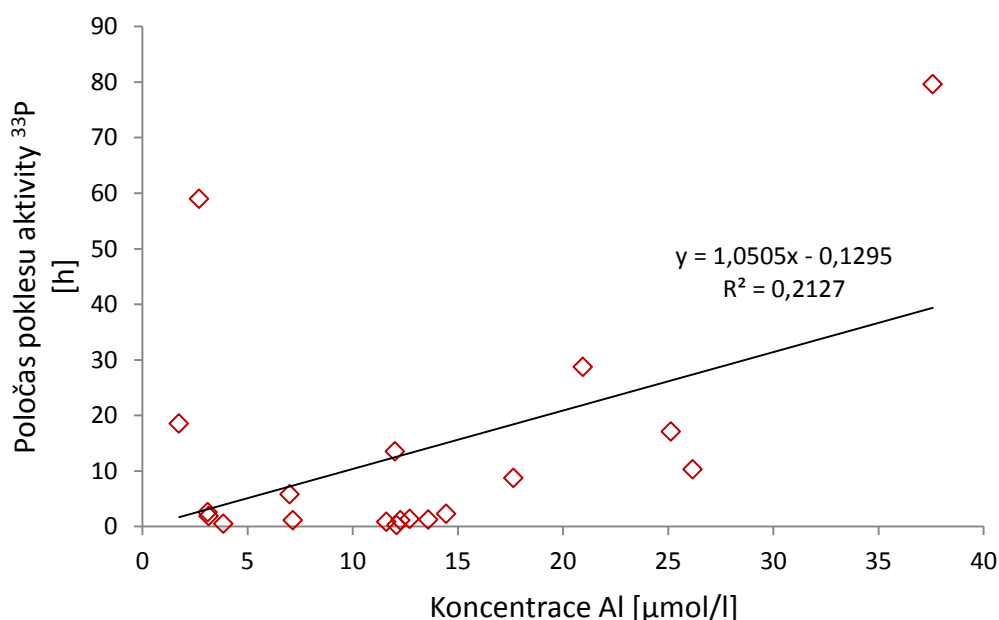
Optimální pH pro srážení fosforečnanů jako  $\text{AlPO}_4$  nebo  $\text{FePO}_4$  závisí na poměru P:Al a P:Fe, ideální je slabě kyselé prostředí. Pro  $\text{AlPO}_4$  by ideální hodnota pH pro srážení dosahovala pH 5,75; pro  $\text{FePO}_4$  pak pH 4,25. Tyto hodnoty se liší od optimálních hodnot pro vznik nerozpustných hydroxidů Fe a Al (Obrázek 9 a 10), a nejvyššího pozorovaného poklesu poločasu poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  (Obrázek 7), což nasvědčuje většímu podílu sorpce na těchto částicích než pouhé srážení s fosforečnanem.



**Obrázek 11:** Závislost maximální schopnosti sorpce fosforu na pH a koncentraci (Claude, 2000).

Optimální hodnotou pH pro vznik nerozpustných hydroxidů  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a  $\text{Al}(\text{OH})_3$  je 6 - 7,5, kdy se fosfor vyskytuje jako nerozpustný sorbovaný na partikule železa a hliníku (Claude, 2000; Pitter, 1999) (Obrázek 11). Při těchto hodnotách pH docházelo u vzorků k maximální sorpci  $^{33}\text{P}$  na nerozpustné hydroxidy kovů ve vzorcích.

V našich pozorovaných vzorcích byla nalezena statisticky významná korelace pouze pro poločas poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  v závislosti na počáteční koncentraci hliníku  $p < 0,05$  (Obrázek 12). Korelace mezi koncentrací železa, případně sumy koncentrací Al a Fe a poklesem aktivity  $^{33}\text{P}$  nebyly statisticky významné.



**Obrázek 12:** Závislost poločasu poklesu aktivity  $^{33}\text{P}$  na počáteční koncentraci hliníku.

Výsledky této práce poukázaly na to, že proces sorpce fosforu na nerozpustných částicích hojně využívaný při terciálním čištění odpadních vody a při umělých úpravách koncentrace fosforu ve vodních nádržích může probíhat i přirozeně v důsledku fotochemicky indukované tvorby nerozpustných částic. Otázkou pro další studie je kvantifikace vztahu mezi intenzitou záření a dobou zdržení vody v toku.

## **5 Závěr**

Výsledky této bakalářské práce ukázaly, že fotochemicky indukovaná tvorba nerozpustných částic může vést k sorpci rozpuštěného fosforu v povrchových vodách. Kombinace různých vzorků vod dokázala, že nejdůležitějším parametrem je pH vody ovlivňující optimum srážení hydroxokomplexů kovů, především hliníku a železa. Optimum sorpce fosforu na nově vzniklých částicích odpovídá optimu srážení.



## 6 Citovaná literatura

- Brezonik, P. L. (1994). *Chemical Kinetics and process Dynamics in Aquatic systems*. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc.
- Brezonik, P. L., & Arnold, W. A. (2011). *Water Chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- Claude, E. B. (2000). *Water Quality An Introduction*. Norwell: Kluwer Academic Publishers.
- Eiseltová, M., & et al. (1996). *Obnova jezerních ekosystémů holistický přístup*. Berkshire: Wetlands International .
- Essington, M. E. (2004). *Soil and Water Chemistry An Integrative Approach*. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC.
- Findlay, S. E., & Sinsabaugh, R. L. (2003). *Aquatic Ecosystems Interactivity of Dissolved Organic Matter*. San Diego: Academic Press.
- Gerardi, M. H. (2006). *Wastewater Bacteria*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. .
- Greenwood, N., & Earnshaw, A. (1993). *Chemie prvků*. Praha: Informatorium.
- Hartman, P., Příkryl, I., & Štědranský, E. (1998). *Hydrobiologie*. Praha: Informatorium.
- Hendricks, D. (2006). *Water Treatment Unit Processes Physical and Chemical*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group .
- Heteša, J., & Kočková, E. (1997). *Hydrochemie*. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně.
- Holzbecher, Z., & Churáček, J. (1987). *Analytická chemie*. Praha: SNTL - nakladatelství technické literatury.
- Horáková a kol. . (2003). *Analytika vody*. Praha: VŠCHT Praha.
- Kalavská, D., & Holoubek, I. (1987). *Analýza vod*. Bratislava: Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry .
- Kalff, J. (2002). *Limnology*. New Jersey: Prentice-Hall, Inc.
- Kopáček, J., & Hejzlar, J. (1993). Semi-micro determination of total phosphorus in fresh waters with perchloric acid digestion. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* , stránky 53: 173-183.
- Leenheer, J. A., & Croué, J.-P. (2003, ). Characterizing Dissolved Aquatic Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.*, stránky 37 (1): 18A-26A.
- Lellák, J., & Kubíček, F. (1991). *Hydrobiologie*. Praha: UK Praha.

- Majer, V., Hruška, J., Zoulková, V., Holečková, P., & Myška, O. (2012). *Atlas chemismu povrchových vod České republiky, stav v letech 1984-1996 a 2007-2010*. Praha: Česká geologická služba.
- Moran, M. A., & Zepp, R. G. (1997). Role of photoreactions in the formation of biologically labile. *Limnology and Oceanography*, 42, stránky 1307-1316.
- National academy of sciences. (1969). *Eutrophication: Causes, consequences, correctives*. Washington D.C.
- Pitter, P. (1999). *Hydrochemie*. Praha: Vydavatelství VŠCHT.
- Porcal, P., Amirbahman, A., Kopáček, J., & Norton, S. A. (2010). Experimental photochemical release of organically bound aluminum and iron in three streams in Maine, USA. *Environ. Monit. Assess* 171, stránky 71–81.
- Porcal, P., Amirbahmen, A., Kopáček, J., Novák, F., & Norton, S. A. (2009). Photochemical release of humic and fulvic acid-bound metals from simulated soil and streamwater. *Journal of Environmental Monitoring*, stránky 11: 1064-1071.
- Schnitzer, M., & Khan, S. (1978). *Soil organic matter*. New York: Elsevier science publishing company inc.
- Steinberg, C. E. (2003). *Ecology of Humic Substances in Freshwaters*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Straškrabová, V., & kolektiv. (1996). *Mikrobiální ekologie vody*. České Budějovice: Ministerstvo životního prostředí České republiky.
- Tabin, S. (2008). *Global Warming The Effects of Ozone Depletion*. New Delhi: S.B.Nangai for APH Publishing Corporation.
- Valentová, O., Máchová, J., & Kocour Kroupová, H. (2013). *Základy hydrochemie-návody pro laboratorní cvičení*. České Budejovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod.
- Wetzel, R. (1983). *Limnology*. Orlando: Saunders College Publishing.

## 7 Přílohy

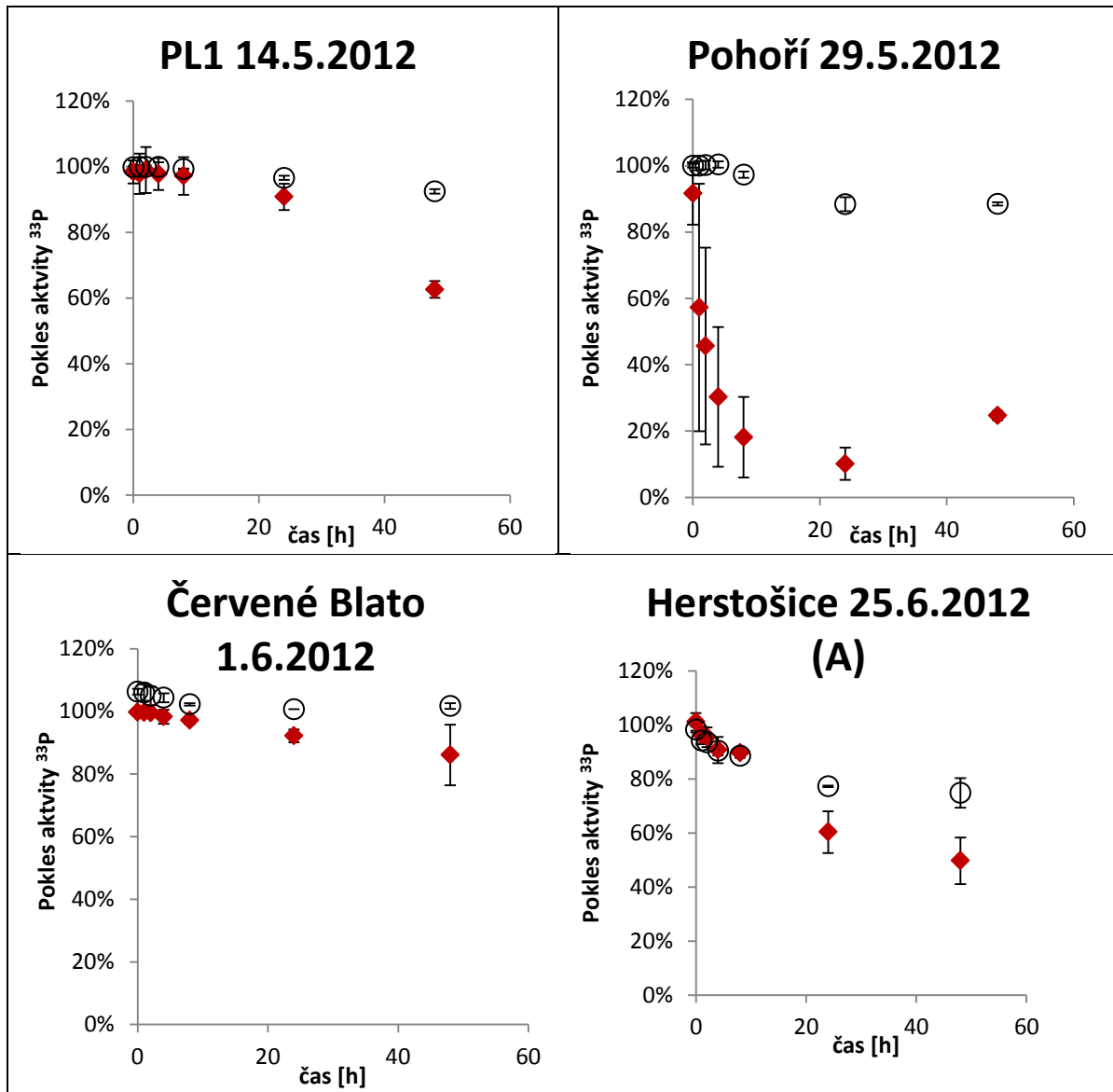
**Tabulka P1:** Koncentrace jednotlivých kationtů ve vzorcích.

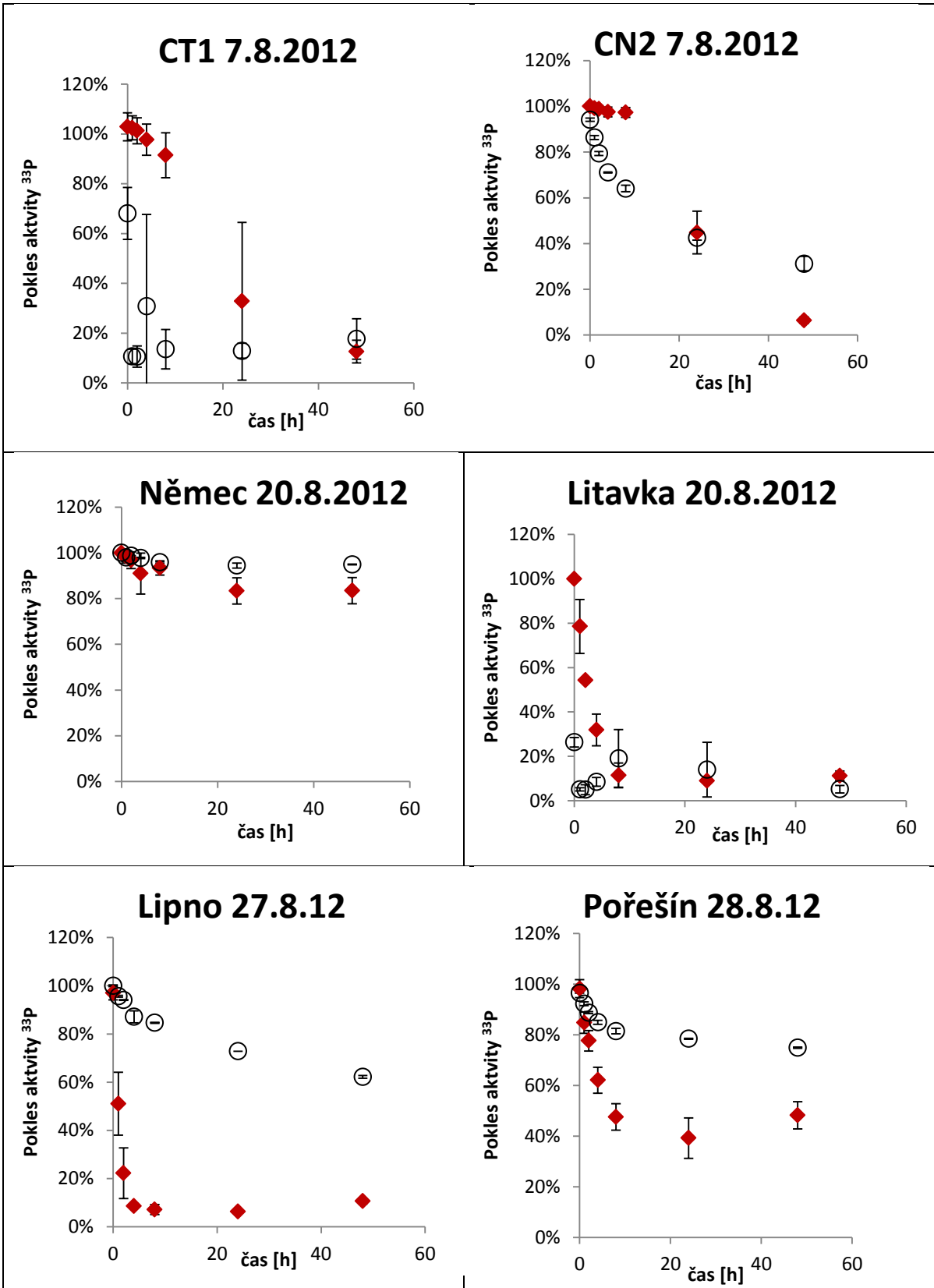
Vzorek	Na mg/L	K mg/L	Ca mg/L	Mg mg/L
PL1 14.5.2012	0,85 ± 0,01	0,93 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,14 ± 0,01
Pohoří 29.5.2012	3,30 ± 0,06	0,31 ± 0,01	2,34 ± 0,04	0,42 ± 0,02
Červené Blato 1.6.2012	neměřeno	neměřeno	neměřeno	neměřeno
Alberice 25.6.2012 (D)	9,70 ± 0,60	4,78 ± 0,04	38,51 ± 0,53	14,72 ± 0,02
Herstošice 25.6.2012 (A)	11,81 ± 0,09	5,55 ± 0,04	34,32 ± 0,24	11,54 ± 0,03
CT1 7.8.2012	1,05 ± 0,04	0,22 ± 0,03	0,24 ± 0,11	0,19 ± 0,04
CN2 7.8.2012	0,73 ± 0,02	0,68 ± 0,05	0,33 ± 0,02	0,20 ± 0,00
Němec 20.8.2012	9,07 ± 0,07	6,50 ± 0,26	24,05 ± 0,30	13,08 ± 0,56
Litavka 20.8.2012	2,70 ± 0,03	0,68 ± 0,01	2,66 ± 0,02	1,73 ± 0,01
Lipno 27.8.12	18,33 ± 0,11	5,24 ± 0,04	18,66 ± 0,15	6,07 ± 0,04
Pořešín 28.8.12	27,67 ± 0,54	8,74 ± 0,05	41,92 ± 0,57	9,96 ± 0,03
Jelení potok 5.9.2012	6,17 ± 0,11	1,32 ± 0,06	3,71 ± 0,15	2,23 ± 0,04
Rachellsee 5.9.2012	0,47 ± 0,01	0,14 ± 0,00	0,49 ± 0,01	0,20 ± 0,00
Nizni Toporowy Staw 28.9.2012	0,53 ± 0,00	0,29 ± 0,00	1,41 ± 0,01	0,47 ± 0,00
Pohoří 3.10.2012	3,50 ± 0,01	0,41 ± 0,00	2,22 ± 0,03	0,42 ± 0,01
PL1 10.10.2012	1,14 ± 0,05	1,12 ± 0,04	1,07 ± 0,05	0,23 ± 0,01
Halámky 5.9.2012	neměřeno	neměřeno	neměřeno	Neměřeno
CT1 8.10.2012	0,72 ± 0,02	0,08 ± 0,00	0,11 ± 0,01	0,17 ± 0,01
CN2 8.10.2012	0,49 ± 0,01	0,32 ± 0,02	0,35 ± 0,02	0,27 ± 0,01

**Tabulka P2:** Koncentrace jednotlivých aniontů ve vzorcích.

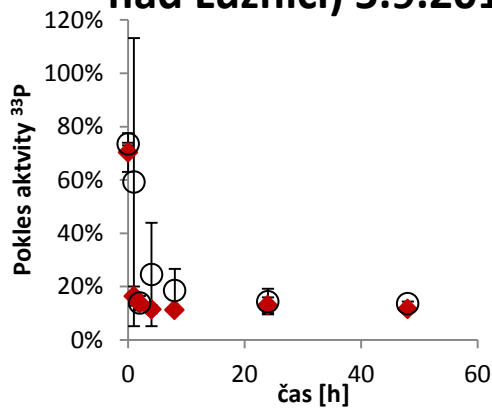
Vzorek	F mg/L	Cl mg/L	NO <sub>3</sub> mg/L	SO <sub>4</sub> mg/L
PL1 14.5.2012	0,07 ± 0,01	0,44 ± 0,01	1,12 ± 0,00	2,23 ± 0,01
Pohoří 29.5.2012	0,15 ± 0,00	0,70 ± 0,01	0,07 ± 0,00	8,79 ± 0,02
Červené Blato 1.6.2012	0,15 ± 0,01	1,25 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,42 ± 0,01
Albeřice 25.6.2012 (D)	0,15 ± 0,01	4,40 ± 0,03	1,58 ± 0,01	23,66 ± 0,16
Herstošice 25.6.2012 (A)	0,19 ± 0,00	12,41 ± 0,07	0,46 ± 0,02	20,45 ± 0,10
CT1 7.8.2012	0,05 ± 0,01	0,85 ± 0,02	0,01 ± 0,00	1,69 ± 0,01
CN2 7.8.2012	0,08 ± 0,02	0,75 ± 0,08	0,11 ± 0,00	1,17 ± 0,01
Němec 20.8.2012	0,35 ± 0,01	4,71 ± 0,10	0,36 ± 0,01	33,09 ± 0,00
Litavka 20.8.2012	0,04 ± 0,00	1,28 ± 0,02	0,25 ± 0,00	6,13 ± 0,05
Lipno 27.8.12	0,08 ± 0,00	3,37 ± 0,01	0,29 ± 0,00	3,85 ± 0,01
Pořešín 28.8.12	0,12 ± 0,01	3,95 ± 0,01	0,71 ± 0,00	10,17 ± 0,05
Jelení potok (Nová Ves nad Lužnicí) 5.9.2012	0,20 ± 0,00	7,48 ± 0,11	0,03 ± 0,00	11,89 ± 0,18
Rachellsee 5.9.2012	0,02 ± 0,00	0,11 ± 0,01	0,04 ± 0,00	2,70 ± 0,00
Nizni Toporowy Staw 28.9.2012	0,03 ± 0,00	0,46 ± 0,01	0,01 ± 0,01	1,91 ± 0,04
Pohoří 3.10.2012	0,07 ± 0,04	1,06 ± 0,01	0,26 ± 0,12	8,54 ± 0,11
PL1 10.10.2012	0,08 ± 0,01	0,50 ± 0,01	1,49 ± 0,06	2,47 ± 0,05
Halámky 5.9.2012	0,35 ± 0,00	1,88 ± 0,11	0,05 ± 0,04	5,82 ± 0,29
CT1 8.10.2012	0,03 ± 0,02	0,76 ± 0,02	0,02 ± 0,01	2,01 ± 0,03
CN2 8.10.2012	0,03 ± 0,01	0,64 ± 0,04	2,24 ± 0,09	2,28 ± 0,10

**Tabulka P3:** Pokles aktivity  $^{33}\text{P}$  v rozpuštěné formě v závislosti na době od přidavku  $^{33}\text{P}$  do ozářeného (červené kosočtverce, chybové úsečky vyjadřují směrodatnou odchylku) a neozářeného (bílé kruhy, chybové úsečky vyjadřují směrodatnou odchylku) vzorků.

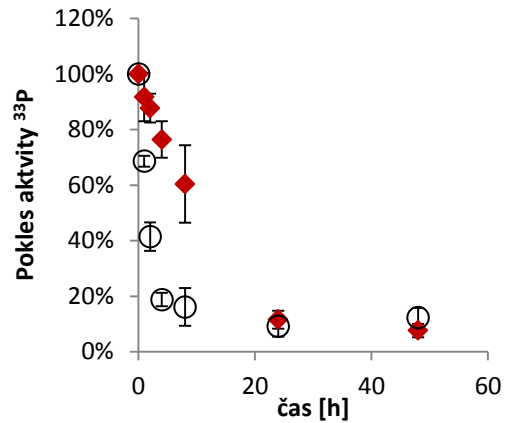




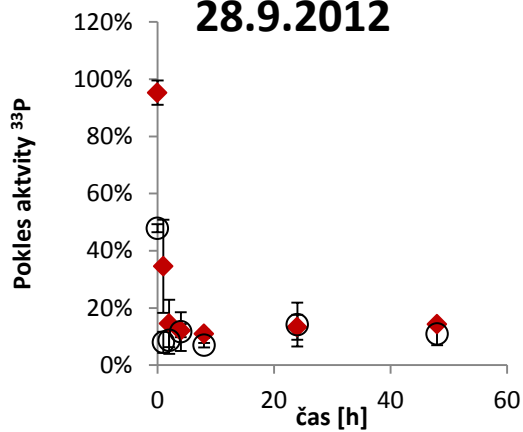
**Jelení potok (Nová Ves nad Lužnicí) 5.9.2012**



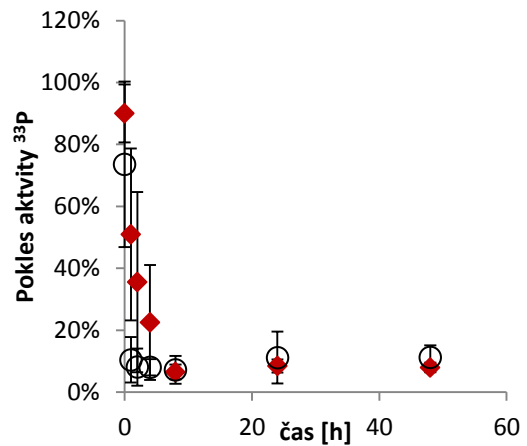
**Rachellsee 5.9.2012**



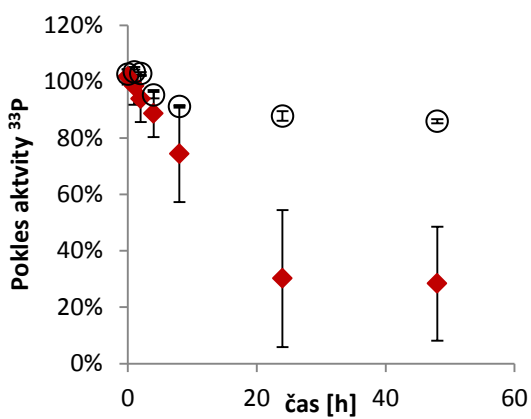
**Nizni Toporowy Staw 28.9.2012**



**CN2 8.10.2012**



**PL1 10.10.2012**



**Halámky 5.9.2012**

