



## The importance of phosphorus in the environment- review article

Elżbieta Bezak-Mazur<sup>1</sup>, Renata Stoińska<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Politechnika Świętokrzyska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314, tel.: 41 -34-24-5, fax 41 – 34-24-535,  
e-mail: bezak-mazur@go2.pl, r.szustak@poczta.onet.pl

### Abstract

In this paper the presence of phosphorous form and its changes in ecosystem are discussed. Phosphorous is a common chemical individual in environment, and because of that fact the role of that element in the healthy development of plant and human were paid attention in many publications. Phosphorous is a major macroelement which is needed for proper functional of every cell. First of all it is a nucleic acid component and a high-energy bond contained in the molecule of the adenosine triphosphate (ATP), which is the major source of energy of all biochemical reactions occurring in the living body. Due to the progressive decline in profitable reserves of phosphates, which are mainly used in the production of phosphate fertilizers, in the work in the work noted the possibility of reuse of sewage sludge and wastewater, as secondary sources of phosphorus.

**Keywords:** phosphorus transformation, environment, forms of phosphorus

### Streszczenie

Rola fosforu w środowisku- praca przeglądowa

W pracy przedstawiono formy występowania fosforu oraz jego przemiany w ekosystemach. Fosfor jest powszechnie występującym indywidualnym chemicznym w środowisku, dlatego też w publikacji tej zwrócono szczególną uwagę na rolę tego pierwiastka w prawidłowym rozwoju roślin oraz człowieka. Fosfor jest kluczowym makroelementem koniecznym do prawidłowego funkcjonowania każdej komórki. Jest on przede wszystkim składnikiem kwasów nukleinowych oraz wysokoenergetycznego wiązania zawartego w cząsteczce adenylozotrifosforanu (ATP), który jest podstawowym źródłem energii wszystkich reakcji biochemicznych zachodzących w organizmie żywym. Ze względu na postępujące zmniejszanie się rezerw fosforowych, wykorzystywanych przede wszystkim do produkcji nawozów fosforowych, w pracy zwrócono również uwagę na możliwość ponownego wykorzystania osadów ściekowych i ścieków, jako wtórnych źródeł fosforu.

**Słowa kluczowe:** transformacja fosforu, środowisko, formy fosforu

## 1. Wstęp

Fosfor jest pierwiastkiem chemicznym odkrytym w 1669 roku przez alchemika Henninga Brandta podczas ogrzewania, bez dostępu powietrza zagęszczonego moczu [9]. Nazwa tego pierwiastka wywodzi się z greckiego „phosphoros” i oznacza „niosący światło”. Fosfor bowiem pod wpływem tlenu zawartego w powietrzu powoli się utlenia wywołując widzialny w ciemności efekt chemiluminescencji. Fosfor już w XVIII wieku interesował naukowców. Dowiedziano już wówczas iż jest on składnikiem kości oraz niezbędnym składnikiem do wzrostu roślin a w przyrodzie jest rozpowszechniony w formie fosforanu wapnia. W XIX wieku uruchomiono produkcję superfosfatu i zapalek fosforowych [9].

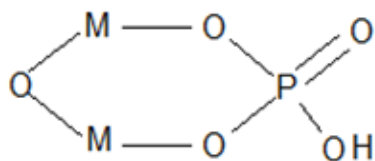
## 2. Fosfor w glebie

Fosfor jest dosyć powszechnie występującym indywidualnym chemicznym w skorupie ziemskiej. Z jonami glinu, żelaza i manganu tworzy około 170 minerałów fosforanowych. Mimo to największe ilości fosforu wiążą jony wapnia. Głównym źródłem fosforu są jego złoża, czyli nagromadzenia o zawartości powyżej 5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [9]. Ze względu na drogę tworzenia złóż fosforowych dzieli się je na fosforany pochodzenia magmowego (apatyty),

skały fosforowe pochodzenia osadowego (fosforyty), nagromadzenia kości, ekskrementów (guano) oraz utwory wivianitowe związane z torfowiskami. Apatyty to izomorficzna grupa fosforanów wapniowych:  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$  o zmiennym składzie chemicznym. Apatyt jest pospolitym minerałem, występującym w większości typów skał. Fosforyty natomiast są to skały osadowe tworzące się w wyniku wytrącania fosforanu wapnia z wody morskiej. Skład chemiczny tego złoża jest bardzo różnorodny. Oprócz najczęściej występujących wapieni w złożach fosforytu występują również takie związki jak frankolit, kolofanit [36]. Guano jest nagromadzeniem odchodów ptaków morskich lub nietoperzy na powierzchni ziemi lub w jaskiniach, na terenach suchych. W składzie chemicznym tego złoża dominują fosforany wapnia i magnezu.

Do produkcji nawozów fosforowych wydobywa się głównie fosforyty. Ponad 80% światowych rezerw tych złóż zlokalizowanych jest w Afryce. Oprócz tego opłacalne nagromadzenia fosforu występują w Chinach, na Bliskim Wschodzie (Syria, Jordania), w USA i Rosji. W mniejszym stopniu wydobywa się ten minerał w Brazylii i Australii [28].

Całkowite stężenie fosforu w glebie waha się w przedziale od 50 do 3000 mg P/ kg. Zwykle stężenie tego pierwiastka zmniejsza się wraz z głębokością profilu gleby. Związki fosforu w glebie występują w formie organicznej i mineralnej. Zawartość związków organicznych fosforu w glebie zależy od rodzaju gleby i wynosi od 15 do 80% fosforu całkowitego [11]. Głównymi organicznymi formami fosforu w glebie są fosforany inozytoli (10-50%), fosfolipidy (1-5%) i kwasy nukleinowe (0,2-2,5%) [46]. Występują one głównie w formie organicznych estrów kwasu fosforowego. W reakcji hydrolizy z udziałem fosfatazy uwalnia się mineralna forma fosforu- fosforany(V). Opisany proces mineralizacji zależy od wilgotności, temperatury, odczynu i rodzaju gleby a także od stosunku węgla organicznego do fosforu w glebie [45]. Im ten stosunek jest mniejszy, tym uruchamianie fosforu ze związków organicznych jest większe. Formy organiczne fosforu przekształcone w nieorganiczne formy rozpuszczalne ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) poprzez mineralizację, mogą być włączone do biomasy organizmów lub zostać unieruchomione poprzez wytrącenie lub adsorpcję [31].

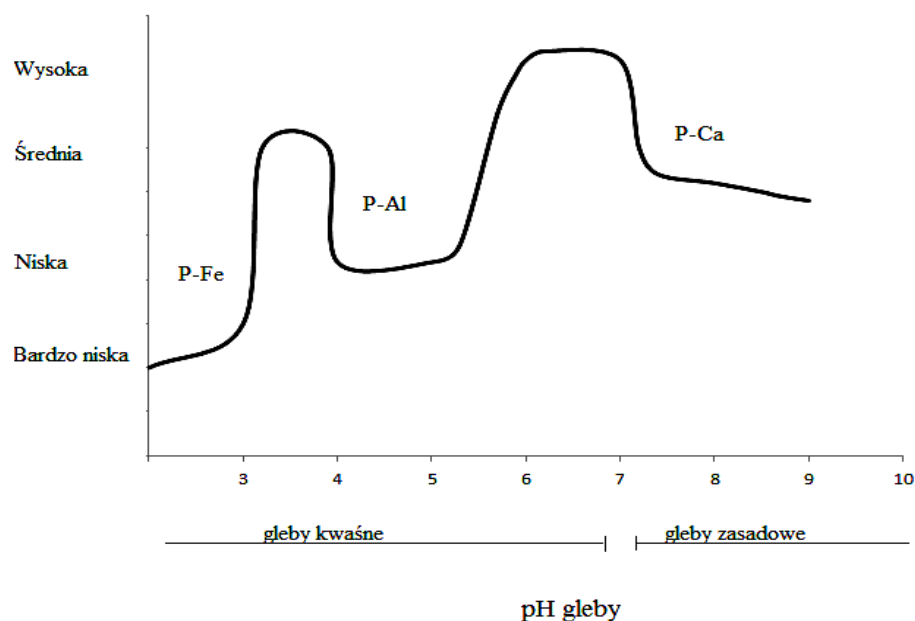


Rys. 2.1. Sorpcja jonu fosforanowego na cząsteczce tlenku metalu.

Wytrącanie fosforanów zależy przede wszystkim od odczynu i wilgotności gleby.

W glebach o odczynie kwaśnym lub zasadowym dochodzi do wiązania fosforanów w formie nierozpuszczalnych soli. W środowisku kwaśnym dochodzi do wytrącenia fosforanu glinu bądź żelaza [42]. Wytrącone fosforany mogą krystalizować tworząc takie formy jak waryscyt ( $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) i strengit ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Jest to proces starzenia się fosforanów. Tendencja fosforanów do tworzenia trwałych minerałów wynika z faktu iż elektroujemność tlenu w jonie fosforanowym jest znacznie większa niż fosforu. Powoduje to silne przyciąganie jonów fosforanowych i kationów w strukturze krystalicznej utworzonego minerału [21]. Zjawisko to wyjaśnia również powinowactwo jonów fosforanowych do dodatnio naładowanych powierzchni tlenków metali i glinokrzemianów, czyli wyjaśnia sorpcję [21]. W procesie tym jon fosforanowy związany jest bezpośrednio z tlenkami żelaza, glinu czy manganu. Rysunek 2.1. przedstawia kompleks sorpcyjny fosforu w glebie.

## Biodostępność fosforu



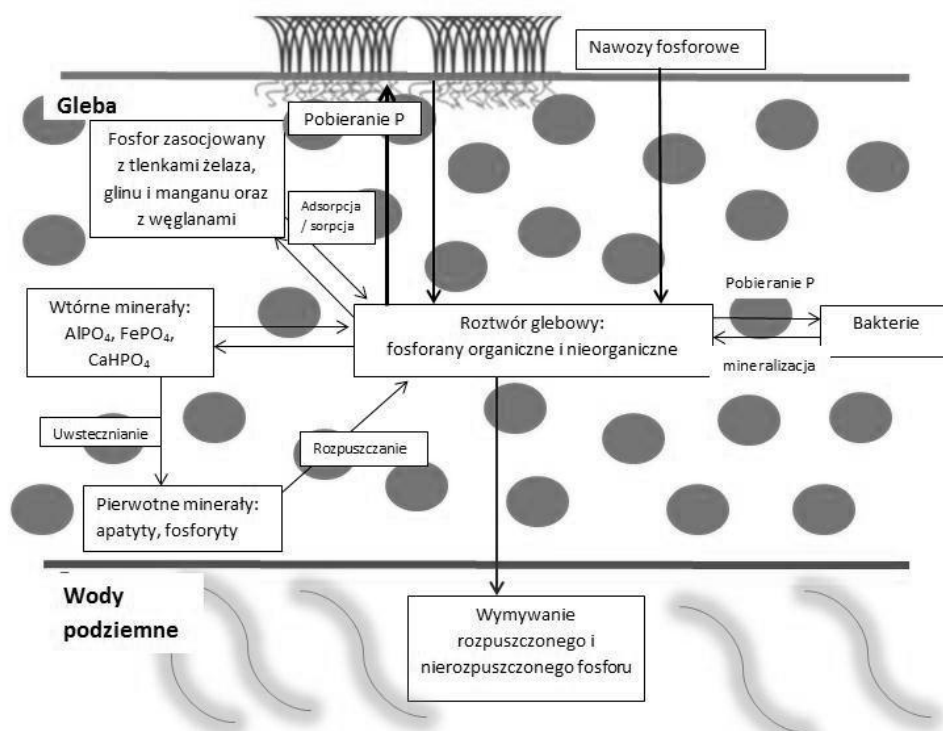
Rys. 2.2. Biodostępność fosforu w zależności od pH gleby [31].

Rysunek 2.2. ilustruje, zmiany dostępności fosforu w glebie w zależności od pH. Wynika z niego iż względnie duże stężenie fosforu aktywnego, będące konsekwencją mniejszego wiązania fosforu występuje w glebach o pH wahającym się w przedziale 5,5-7,0. Dlatego najbardziej ekonomiczne efekty stosowania nawozów fosforowych można pozyskać poprzez zastosowanie ich na gleby o uregulowanym odczynie. Poniżej przedstawiono pożądaną zawartość fosforu w glebie w zależności od pH oraz rodzaju gleby.

Tabela 2.1. Optymalne wybrane właściwości agrochemiczne gleby [24].

Kategoria gleby	pH	mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /100 g gleby
Bardzo lekkie	5,1	10,0
Lekkie	5,6	11,5
Średnie	6,1	13,0
Ciężkie	6,6	14,5

Największe znaczenie fosforu w przyrodzie wiąże się z jego przyswajalnością przez rośliny. Przyswajalność ta z kolei związana jest z formą fosforu aktywną, ruchomą i zapasową. Fosfor aktywny występuje w roztworze glebowym w postaci jonów fosforanowych (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), które są bezpośrednio pobierane przez korzenie roślin [25]. Fosfor ruchomy stanowią związki rozpuszczalne w słabych kwasach, takie jak: świeżo strącone bezpostaciowe fosforany glinu i żelaza, wodorofosforany wapnia oraz fosfor tworzący kompleksy sorpcyjne np. z tlenkami glinu i żelaza. Fosfor aktywny pozostaje w równowadze z fosforem ruchomym w glebie. Oznacza to, że gdy ilość fosforu aktywnego zmniejsza się przez odżywianie mineralne roślin, to fosfor ruchomy może przekształcić się do postaci biodostępnej w celu utrzymania równowagi. Natomiast fosfor zapasowy stanowią trudno rozpuszczalne minerały takie jak apatyty, fosforyty, waryscyt i inne związki [37].



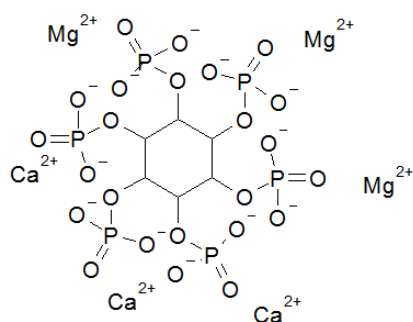
Rys. 2.3. Przemiany fosforu w glebie; zmodyfikowane wg [39].

### 3. Fosfor w organizmach żywych

Fosfor pobierany jest z gleby przez rośliny tylko w formie jonów kwasu fosforowego(V). Niestety udział gleb o niskiej lub bardzo niskiej zawartości fosforu przyswajalnego wynosi aż 40% [30]. W związku z tym nieoceniona jest działalność bakterii rozpuszczających fosforany uwstecznione czyli bakterii fosforowych, nazywanych również PSB (Phosphate Solubilizing Bacteria). Są one grupą korzystnych bakterii zdolnych do hydrolizy organicznych i nieorganicznych związków fosforu nierozpuszczalnego. Mechanizm solubilizacji zmineralizowanego fosforanu jest związany z uwalnianiem przez te bakterie do gleby kwasów organicznych, które roztwarzają trudno rozpuszczalne sole fosforanowe [47]. Bakterie PSB mogą także wytwarzać fosfatę, która hydrolizuje formy organiczne związków fosforanowych. Bakterie PSB zaliczane są do grupy PSM (ang. Phosphate Solubilizing Microorganisms). Grupę tą tworzą również grzyby i promieniowce.

PSM oprócz fosforu przyswajalnego wprowadzają również do gleby takie substancje jak: siderofory, auksyny, cytokiny oraz witaminy [40]. Dlatego też w ostatnich latach szczepy mikroorganizmów fosforowych uważa się za tzw. bionawóz. PSM stanowią ważny czynnik w procesie optymalizacji produkcji rolnej. Doświadczenia rolników dowodzą iż stosowanie tych organizmów pozwala zaoszczędzić ponad 50% nawozów fosforowych [19].

W komórce roślinnej fosfor występuje między innymi w postaci nieorganicznej jako stała pula fosforu metabolicznego (Pi). Jest ona na bieżąco wykorzystywana w procesach fosforylacji i syntezy ATP. Gromadzi się u roślin wyższych w wakuolach [27]. Fosfor jest niezastąpionym składnikiem nukleotydów odpowiedzialnych za dziedziczenie cech. Buduje on również fosfolipidy, które są podstawowym elementem błon komórkowych. Jest on przede wszystkim składnikiem wysokoenergetycznego wiązania zawartego w cząsteczce adenosynotrifosforanu (ATP), który jest podstawowym źródłem energii wszystkich reakcji biochemicznych zachodzących w organizmie żywym tj. cyklu Krebsa, glikolizy, fosforylacji oksydacyjnej i innych [35]. Uczestniczy on w aktywacji enzymów poprzez ich fosforylację lub defosforylację. Ważnym związkiem fosforowym w komórce roślinnej jest pirofosforan (PPi) będący również nośnikiem energii zwłaszcza w warunkach niedoboru fosforu [1]. Obecność fosforu w początkowej fazie rozwoju rośliny zapewnia prawidłowy rozwój korzeni a w związku z tym odporność na suszę i niedobór składników pokarmowych w późniejszym okresie rozwoju, dlatego też przede wszystkim w nasionach występuje znaczna ilość formy zapasowej tego pierwiastka czyli fityna [25]. Fityna jest solą magnezowo-wapniową kwasu fitynowego (rysunek 3.1.).



Rys. 3.1. Wzór półstrukturalny fityny.

Tabela 3.1. Pobieranie składników pokarmowych (kg/ha) przez zboża [10].

Gatunek zboża	Fosfor kg P (kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
Pszenica ozima	22 (50)
Pszenica jara	18 (41)
Żyto	17 (39)
Jęczmień ozimy	26 (60)
Jęczmień jary	20 (46)
Pszenżyto ozime	17 (39)
Owies	21 (48)
Kukurydza	38 (63)

Niedobór fosforu w pierwszej fazie działania tego stresora powoduje zmiany w morfologii i metabolizmie pozwalające na dostosowanie się do warunków deficytowych. Jednak długotrwały niedobór tego pierwiastka w glebie może prowadzić do opóźnienia kwitnienia, obniżenia owocowania a w ostateczności do obumierania roślin [13]. Adaptacja roślin do niedoboru fosforu polega na zahamowaniu wzrostu elongacyjnego pędu oraz zmniejszeniu powierzchni liści a jednocześnie na zmianie morfologii korzenia. Masa i długość tej podziemnej części rośliny wzrasta, przybywa korzeni bocznych oraz wydłużają się włośniki [25, 20]. Prowadzi to do dokładniejszej penetracji gleby, co stwarza większe szanse roślinie na pozyskanie fosforu. Inną reakcją rośliny na stres spowodowany deficytem fosforu jest zakwaszanie podłoża poprzez wydzielanie kwasów organicznych głównie kwasu cytrynowego, rozpuszczając w ten sposób trudno rozpuszczalne fosforany w glebie [27]. Odżywianie mineralne roślin zależy od ilości docierającego do nich światła, wody, temperatury i wszystkich niezbędnych składników pokarmowych (magnezu, potasu, fosforu jonu amonowego). Zgodnie z prawem minimum Liebiga czynnik, którego jest najmniej działa ograniczająco na rozwój organizmu. Fosfor jako makroelement należy do grupy tych składników, co do których wymagania pokarmowe roślin są duże. W tabeli 3.1. przedstawione jest zapotrzebowanie pokarmowe wybranych zbóż na fosfor.

Fosfor jest niezbędnym elementem potrzebnym do utrzymania homeostazy w organizmie. Ze względu na jego mobilność w ustroju jest on głównym anionem śródkomórkowym człowieka. Oprócz materiału budulcowego do budowy ATP i kwasów nukleinowych fosfor przede wszystkim buduje kości. Zawartość fosforu w organizmie zdrowego dorosłego człowieka wynosi 0,35-0,45 mol/kg beztłuszczowej masy ciała. Około 85% tej wartości znajduje się w tkance kostnej w formie hydroksyapatytu, 6% w tkance mięśniowej, a 9% w innych tkankach. Stężenie fosforu we krwi regulują takie hormony jak: parathormon, hormon wzrostu, kalcytonina, tyroksyna, insulina i kortyzol. Często zaburzenia w stężeniu fosforanów we krwi są ściśle sprzężone ze zmianami stężenia wapnia. Fosforany tworzą także układy buforujące we krwi i w moczu, umożliwiając w ten sposób utrzymanie stałego pH. Niedobór fosforu u człowieka może powodować upośledzenie czynności centralnego i obwodowego układu nerwowego, czego objawem mogą być zaburzenia orientacji, drgawki, śpiączka [26]. Konsekwencją znacznego niedoboru fosforanów w organizmie ludzkim jest także nieprawidłowe działanie wszystkich komórek

krwi. Niedobór fosforu powoduje niedobór 2,3-difosfoglicerynianu, który z kolei jest czynnikiem regulującym wiązanie tlenu przez hemoglobinę w erytrocytach [18]. Prowadzi to do niedotlenienia organizmu.

Ze względu na rolę fosforu w organizmie człowieka należy spożywać bogate w ten pierwiastek produkty.

#### 4. Fosfor w wodzie, ściekach i osadach ściekowych

Fosfor w ściekach może mieć różne pochodzenie. Do ścieków wprowadzony jest z detergentami, odchodami bytowymi, odchodami hodowlanymi. W ściekach bytowych występuje znaczna ilość tego pierwiastka. Szacuje się że w ciągu doby organizm człowieka wydalą około 1,3-1,5g P [16]. Pierwiastek ten występuje w ściekach w formie nieorganicznych ortofosforanów, polifosforanów i metafosforanów oraz w formie związków organicznych (tabela 4.1) [44].

Ortofosforany są grupą związków chemicznych, które mogą być one w formie rozpuszczalnej bądź tworzyć zawiesiny. Ulegają one w wodzie dysocjacji i w zależności od pH środowiska mogą przybierać formy jonów kwasu fosforowego(V) [33].

Tabela 4.1. Formy fosforu występujące w ściekach [44].

Forma występowania	Przykłady
Ortofosforany	$H_2PO_4^-$ , $HPO_4^{2-}$ , $PO_4^{3-}$
Polifosforany	$H_2P_2O_7^{2-}$ , $HP_2O_7^{3-}$ , $P_2O_7^{4-}$ $H_2P_3O_{10}^{3-}$ , $HP_3O_{10}^{4-}$ , $P_3O_{10}^{5-}$
Metafosforany	$HP_3O_9^{2-}$ , $P_3O_9^{3-}$
Fosforany organiczne	Fosfolipidy, fosfoamidy, nukleotydy, fosforany cukrów i inne

Polifosforany są głównie składnikiem detergentów, ponieważ tworzą one kompleksy z jonami wapnia zapobiegając tym samym powstawaniu osadu z powierzchniowo czynnymi składnikami detergentu. Fosforany w środkach piorących mają za zadanie maskować jony wapnia, które w wodzie twardej występują w dużym stężeniu. Średnio detergenty zawierają od 5 do 50 %  $P_2O_5$  [20]. Polifosforany w środowisku wodnym ulegają hydrolizie do ortofosforanów.

Organiczne związki fosforu zawarte w ściekach mogą być syntetyczne jak i pochodzenia naturalnego. Te ostatnie dostają się do środowiska w czasie rozkładu organizmów żywych. Zalicza się do nich różnego rodzaju fosfoproteiny, fosfolipidy, fosfoglikozydy, fosfoaminy, kwasy nukleinowe oraz szereg innych połączeń [16].

Zawartość fosforu w ściekach nieoczyszczonych mieści się w granicach od 6 do 23 mg P/dm<sup>3</sup> [22]. Natomiast najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń dla oczyszczonych ścieków bytowych i komunalnych wprowadzonych do wód i do ziemi mieszczą się w granicach od 1- 5 mg P/dm<sup>3</sup> w zależności od RLM [43]. Wynika z tego, iż aby ścieki mogły zostać wprowadzone do środowiska należy poddać je zintegrowanym technologiom oczyszczania ścieków. Biologiczna technologia opiera się głównie na wykorzystaniu w procesach biochemicznych zdolności niektórych bakterii (np. z rodzaju *Acinetobacter*, *Pseudomonas*) do wzmożonego pobierania fosforu. Stosuje się wówczas naprzemiennie warunki beztlenowe i tlenowe w celu wyselekcjonowania i rozwoju tych specyficznych kultur bakterii [44]. Metody chemiczne polegają natomiast na strącaniu fosforanów za pomocą odczynników strącających tj. jonów żelaza, glinu czy też wapnia [29]. Oczyszczanie ścieków z fosforu ma na celu zapobieganie wprowadzeniu dużych ładunków tego pierwiastka do wód śródlądowych. Gdy stężenie fosforu w tych wodach przekroczy wartość 0,03 mg/dm<sup>3</sup> dochodzi wówczas do eutrofizacji. Wg ustawy Prawo wodne [41], eutrofizacja oznacza „wzbogacanie wody biogenami, w szczególności związkami azotu lub fosforu, powodującymi przyspieszony wzrost glonów oraz wyższych form życia roślinnego, w wyniku którego następują niepożądane zakłócenia biologicznych stosunków w środowisku wodnym oraz pogorszenie jakości tych wód”. Najczęstszymi przyczynami eutrofizacji są nawozy mineralne, wprowadzane do gleb przez rolników. Przesycenie tymi nawozami pól uprawnych powoduje często niewykorzystanie w pełni ich składników przez rośliny, co w konsekwencji skutkuje niekontrolowanym wpływem nawozów do wód śródlądowych. Niezużyte przez roślinę składniki odżywcze dostające się do wód stanowią zagrożenie w utrzymaniu homeostazy ekologicznej [32].

To „przeżyźnienie” wód powoduje nadmierny rozwój glonów fitoplanktonowych („zakwit wody”) w epilimnionie, co z kolei prowadzi do zmniejszonego dostępu światła w głębi zbiornika. Skutkiem tego jest obumieranie roślin wodnych i uzależnionych od nich zwierząt. Obumarła biomasa opada na dno zbiornika gdzie następuje jej rozkład przy znacznym zużyciu tlenu, powodując stopniowy jego zanik i czyniąc w strefie głębinowej środowisko beztlenowe [17]. Dochodzi wówczas do redukcji  $\text{SO}_4^{2-}$  prowadzącej do wydzielania się siarkowodoru [23]. Wzmożone obciążenie siarką w środowisku wodnym może prowadzić do wytworzenia nierozpuszczalnego kompleksu siarczków z jonem żelaza, który z kolei może wpływać na cykl żelazowo-fosforowy. Według niektórych autorów [38] nadmiar siarkowodoru powoduje powstawanie siarczków żelaza w osadach dennych a tym samym rozpuszczanie uwodnionych form fosforanów(V) żelaza(II) takich jak wiwianit ( $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Ponowne wydzielanie fosforu z osadów dennych do toni wodnej może stanowić poważne zagrożenie obiegu fosforu w ekosystemie.

Mimo iż wymiana substancji między osadami i wodą stanowi główną składową krążenia materii w ekosystemach wodnych, to zwracanie fosforu do obiegu w różnej ilości, w różnym czasie może prowadzić do zachwiania równowagi ekosystemu wodnego i eutrofizacji. Zwiększona restytucja fosforu z osadów oprócz warunków anaerobowych może być spowodowana także zmianami potencjału utleniająco-redukującego, zmianą odczynu wody nadosadowej (najintensywniejsze wydzielanie w środowisku o  $\text{pH}=2$  i  $\text{pH}\geq 13$ ), zmianą temperatury (powyżej  $20^\circ\text{C}$ ) [3]. Andersen wykazał, iż wydzielanie fosforu z osadów było związane z obecnością azotanów w praktycznie anaerobowym hipolimnionie. Azotany jako akceptory elektronów zmieniają potencjał utleniająco-redukcyjny. Niskie stężenie azotanów (poniżej  $0,1 \text{ mg/dm}^3\text{N}$ ) generowało intensywne wydzielanie fosforu [2]. Zmiany w ilości fosforu w środowisku wodnym mogą być również spowodowane zużywaniem tego pierwiastka przez glony. Cykl organiczny, tzn. mały obieg fosforu w akwenach trwa latem około kilku minut natomiast zimą nawet kilka dni. Szybkość cyklu biologicznego w toni wodnej latem przekłada się również na wzrost w tym okresie procesów rozmnażania.

W okresie letnim fosforany rozpuszczalne są pobierane w znaczącej ilości przez intensywnie namnażający się fitoplankton, który z kolei obumiera powodując sedimentację fosforu. Dlatego też stężenie tego pierwiastka latem jest najniższe, a zimą gdy ustają procesy biologiczne- najwyższe [27, 23]. Należy nadmienić, iż zachowanie równowagi fosforu w ekosystemie należy do priorytetowych zagadnień ochrony środowiska. Dlatego też dąży się do zminimalizowania obciążeń zewnętrznych wprowadzanych do wód śródlądowych poprzez zintegrowanie procesów oczyszczania ścieków. Prowadzi to jednak do powstawania znacznych ilości osadów ściekowych, które w odpowiednich warunkach mogłyby się stać wtórnym źródłem fosforu. Biogen ten w osadach ściekowych stanowi około 1 do 2,5 % ich suchej masy [8]. Oszacowanie ilości fosforu zawartego w osadach ściekowych ma ogromne znaczenie w ponownym wykorzystaniu tych odpadów np. do celów nawozowych, jednak również ważną kwestią są formy występowania tego pierwiastka oraz jego dostępność dla roślin [34]. Formy fosforu są związane z jego oddziaływaniem z różnymi składnikami osadów. Do określania biodostępności fosforanu w osadach dennych stosowane były takie metody jak: chemiczne frakcjonowanie, wymiana za pomocą żywicy anionowej, elektrodializa oraz wymiana izotopowa [38].

Chemiczne frakcjonowanie stosowane jest do analizy specjacyjnej fosforu w glebie i osadach dennych. W ciągu ostatniego półwiecza powstało wiele procedur specjacji fosforu w glebie. Pierwszą z nich była metoda Changa i Jacksona [10] polegająca na wyizolowaniu fosforu organicznego przy pomocy roztworów  $\text{NaOH}$  i  $\text{HCl}$ . Kolejna procedura została opracowana przez Williama i pozwalała wyodrębnić 7 frakcji fosforu w których znajdowały się również, oprócz frakcji fosforu organicznego, frakcje fosforu nieorganicznego. Inna, nowatorska metoda pod względem użytych odczynników została zaproponowana przez Goltermana. Polegała ona na wykorzystaniu w analizie odczynników chelatowych ( $\text{Na-EDTA}$  i  $\text{Ca-EDTA}$ ) oraz roztworów kwasu siarkowego i wodorotlenku sodu. Zastosowanie odczynników chelatowych pozwoliło skrócić czas analizy sekwencyjnej oraz zapobiegło zmianom  $\text{pH}$  a tym samym hydrolizie i rozpuszczeniu fosforanów. Golterman wyszczególnił, iż formą specjacyjną o największej dostępności biologicznej jest fosfor zaadsorbowany na powierzchni cząstek osadów, czyli frakcja  $\text{CaEDTA-P}$  i frakcja  $\text{NaEDTA-P}$  [4]. W ostatnich latach procedury stosowane do analizy specjacyjnej fosforu w glebie zostały także zastosowane do analizy form fosforu w osadach ściekowych. Przeprowadzone badania [4, 5, 6, 7] dowodzą, iż dominującą frakcją fosforu w osadach ściekowych jest fosfor mobilny i biologicznie dostępny dla roślin. Tendencja ta jest korzystna w aspekcie przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych. Osady ściekowe, jako wtórne źródła biogenów, mogą być z powodzeniem zastosowane na cele rolnicze, jeżeli spełniają wymagania stawiane przez Ministerstwo Środowiska. Wykorzystanie osadów ściekowych w rolnictwie jest jednym z elementów strategii „czystszej produkcji” polegającej na ochronie środowiska naturalnego [29]. Prognozy przedstawione przez Międzynarodowe Zrzeszenia Producentów Nawozów (IFA) uzmysławiają, iż rezerwy naturalnych i rentownych (z ekonomicznego

punktu widzenia) złóż fosforowych mogą się skończyć w ciągu 60-240 lat. Z tych względów uruchamiane są także technologie sprzyjające recyklingowi fosforu. Fosfor można odzyskiwać z osadów ściekowych, ścieków, pomiotów, kości [48]. Czołowymi technologiami odzysku fosforu z osadów ściekowych są między innymi procesy Seaborne, Aqua Reci, Bio con, ASH DEC. Produktami tych technologii są głównie fosforany wapnia, glinu, żelaza czy też struwit. Sztandarowymi procesami odzysku fosforu ze ścieków są natomiast BPR-PHOSTRIP czy też BARDENPHO [15].

## 5. Podsumowanie

Fosfor jest niezbędnym biogenem, koniecznym do funkcjonowania każdego organizmu żywego. Jako makroelement należy do grupy tych składników, co do których wymagania pokarmowe roślin są duże a jego niedobór w glebie może prowadzić do opóźnienia kwitnienia, obniżenia owocowania a w ostateczności do obumierania roślin. Jest on niestety pobierany gleby przez rośliny tylko w formie jonów kwasu fosforowego(V). Fosfor zawarty w nawozach stosowanych do gleby z biegiem czasu może ulec tzw. uwstecznieniu do trudnorozpuszczalnych soli, nieprzyswajalnych przez rośliny. Dlatego też ważne jest rozsądne gospodarowanie nawozami sztucznymi aby maksymalnie wykorzystać zawarty w nich fosfor a tym samym nie doprowadzić także do przesylenia nimi pól uprawnych. Konsekwencją przeżyźnienia gleb jest niekontrolowany spływ nawozów do wód śródlądowych, powodując eutrofizację, będącą zagrożeniem w utrzymaniu homeostazy ekologicznej. Eutrofizacja jest skutkiem ingerencji człowieka w środowisko naturalne. Wzrost przyrostu ludności spowodował zwiększone zapotrzebowanie na produkty rolne, co doprowadziło do powstania rolnictwa przemysłowego, opartego m.in. na stosowaniu znacznych ilości nawozów sztucznych. Niestety chemizacja rolnictwa nastawiona na maksymalną wydajność i maksymalny zysk przyczyniła się również do znacznej degradacji surowców mineralnych. Dlatego też dąży się do poszukiwania innych źródeł fosforu. W ostatnich dekadach powstawało wiele instalacji chemicznych odzysku fosforu z produktów odpadowych tj. osady ściekowe, ścieki, kości. Zastosowanie takich produktów odpadowych jako substytutu naturalnych surowców fosforowych oraz wykorzystanie nowoczesnych technik opartych na zastosowaniu mikroorganizmów (bionawozów PSM) stanowi ważny kierunek w strategii zrównoważonej gospodarki zasobami oraz recyklingu odpadów. Fosfor i jego przemiany w ogromnych stopniu wpływają na biocenozę. Nadmiar lub niedomiar tego biogenu w środowisku powoduje zachwianie równowagi ekologicznej wynikające ze współzależności ekosystemów.

## Literatura

1. Abel S., Ticconi C.A., Delatorre C.A. Phosphate sensing in higher plants. *Physiol Plant* 2002; 115: 1-8.
2. Andersen J.M. Effect of nitrate concentration in lake water on phosphate release from the sediment. *Water Res.* 1982; 16:1119-1126.
3. Bartoszek L. Wydzielanie fosforu z osadów dennych. *Zeszyty Naukowe PRz. Budownictwo i Inżynieria Środowiska* 2007; 42: 240.
4. Bezak-Mazur E. Specjacja fosforu w osadach ściekowych. w: Gdańska Fundacja Wody. Materiały Konferencyjne: Usuwanie fosforu w procesach oczyszczania ścieków – możliwości i uwarunkowania techniczne. Gdańsk. 2009.
5. Bezak-Mazur E., Mazur A. Wpływ czynników fizyko-chemicznych na specjację fosforu w osadach ściekowych powstających w technologii EvU-Perl. *Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska* 2009; 11:181 – 191.
6. Bezak-Mazur E., Mazur A. Wpływ warunków prowadzenia defosfatacji na specjację fosforu w osadach ściekowych. *Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej* 2002; 22:133 – 142.
7. Bezak-Mazur E., Mazur A. Wpływ wybranych czynników fizyko-chemicznych na specjację fosforu w osadzie nadmiernym. *Ekol. Techn.* 2006; 14:5-7.
8. Bień J. Osady ściekowe- teoria i praktyka. Wyd. Politechnika Częstochowska 2002.
9. Bolewski A., Fosfor – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Surowce mineralne świata, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1987.
10. Chang S., Jackson M.L. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* 1957; 84:133-140.



11. Chinchilla R.F.C. Phosphorus response and orthophosphate leaching in floratam St. Augustinegrass and Empire Zoysiagrass. University of Florida. 2010.
12. Ciereszko I., Rychter A.M. Zmiany metaboliczne w korzeniach wywołane deficytem fosforu. *Wiad Bot* 1995; 39: 81-90.
13. Ciereszko I. Molekularne podstawy odpowiedzi roślin na niedobór fosforu. *Post Biol Kom* 2003; 30: 647-665.
14. Ciereszko I. Wzrost i metabolizm roślin w warunkach deficytu fosforu. *Kosmos* 2000; 49: 179-189.
15. Clark T., Stephenson T., Pearce P. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter. *Wat. Res.* 1987; 31:2557-2563.
16. Dojlido J. R. *Chemia wód powierzchniowych*, Wyd. Ekonomia i Środowisko 1995.
17. Forsberg C. Eutrofizacja Morza Bałtyckiego, w: *Środowisko Morza Bałtyckiego* 1991; 3.
18. Gruszka M., Odworóż-Sypniewska G., Pater A. The role of phosphorus in body function. *In vitro explorer.* 2005; 2:9-12.
19. Grzebisz W., Diatta G.B., Cynan K. Fosfor a środowisko w: *Pierwiastki w środowisku. Fosfor. J Elementol* 2003; 8: 109-128.
20. Halliwell D.J., Mckelvie I.D., Hart B.T., Dunhill R. H. Hydrolysis of triphosphate from detergents in a rural waste water system. *Wat. Res.* 2001; 35:448-454.
21. Harris W. G. Phosphate minerals. In: Dixon J.B., Schulze D.G.. *Soil mineralogy with environmental applications. Soil Sci. Soc. America* 2002; 7: 637-665.
22. Hartman L. *Biologiczne oczyszczanie ścieków*. Wyd. Instalator Polski 1999.
23. Istvánovics V. The role of biota in shaping the phosphorus cycle in lakes. *Freshwater Biological Association* 2008; 1:143-174.
24. Jaśkiewicz B. Potas i fosfor kształtuje plon. *Nasza rola więcej z pola* 2011; 3:34-35.
25. Koc J., Skwierawski A., Quantity indicators and conditions of phosphorus export from rural catchment basins to surface water. w: *Chemia Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska. Prace naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu* 2008; 4:122-151.
26. Kokot F. *Choroby wewnętrzne. PZWL, Warszawa* 2000.
27. Kopcewicz J., Lewak S. *Fizjologia roślin*. Wyd. Naukowe PWN Warszawa 2002.
28. Korzeniowska J., Robaczyk Z., Czy światu grozi brak fosforu do produkcji nawozów. *Nasza rola więcej z pola* 2011; 2:13-14
29. Kowalski Z. Czystsza produkcja jako strategia ochrony środowiska naturalnego. *Problemy Sozologiczne Aglomeracji Miejsko-Przemysłowych. Komitet Inżynierii Środowiska PAN* 1998; 3.
30. Lipiński W. Odczyn i zasobność gleb w świetle badań Stacji Chemiczno-Rolniczych. *Fertilizers Fertilization* 2000; 3a: 89-105.
31. Ludwick A. E. Phosphorus mobility in perspective, *News& Views*, 1998.
32. Lung W.S., Canale R.P., Freedman P.L. Phosphorus models for eutrophic lakes. *Water Research.* 1976; 10: 1101-1114.
33. Łomotowski J., Szpindor A. *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*. Wyd. Arkady 1999.
34. Mazur T. Rozważania o wartości nawozowej osadów ściekowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 1996; 43:13-22.
35. Mengel K., Kirkby E.A. *Podstawy żywienia roślin. PWRiL, Warszawa* 1983.
36. Migaszewski Z.M., Gałuszka A. *Podstawy geochemii środowiska, WNT, Warszawa* 1995.

37. Mulqueen J., Rodgers M., Scally P. Phosphorus transfer from soil to surface waters. *Agricultural Water Management* 2004; 68: 91-105.
  38. Murphy T., Kumagai M., Irvine K. The seasonal change in phosphorus dissolution in Lake Biwa sediments. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 2002; 28: 370-372.
  39. Pierzynsky, G.M., McDowell R. W., Sims J. T. Chemistry, cycling and potential movement of inorganic phosphorus in soils. In: Sims J.T. and Sharrpley A.N. (eds.). *Phosphorus: Agriculture and the environment. Agronomy Monograph* 2005; 46:53-86.
  40. Ponmurugan, P., Gopi, C. In vitro production of growth regulators and phosphatase activity by phosphate solubilizing bacteria. *Afr. J. Biotechnol.* 2006; 5: 348-350.
  41. Prawo wodne- art. 9 ust. 1 pkt 4 ustawy z dnia 18 lipca 2001r.
  42. Reddy K.R., O'Connor G.A., Gale P.M., Phosphorus sorption capacities of wetland soils and stream sediments impacted by dairy effluent. *J. Environ. Qual.* 1998; 27:438-447.
  43. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24.07.2006r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzeniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. *Dz. U. z dnia 31 lipca 2006.*
  44. Sadecka Z. *Podstawy biologicznego oczyszczania ścieków.* Wyd. Seidel-Przywecki 2010.
  45. Sapek B. Uwalnianie azotu i fosforu z materii organicznej gleby. *Water-Environment-Rural Areas.* 2010; 10: 229-256.
  46. Stevenson, F. J., Cole M.A., *Cycles of soils:carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients,* John Wiley & Sons, New York 1999.
  47. Sundara B., Natarayan V., Hari K. Influence of phosphorus solubilizing bacteria on the changes in soil available phosphorus and sugarcane and sugar yields. *Field Crops Research.* 2002; 77: 43-49.
  48. Wzorek Z. Odzysk związków fosforu z termicznie przetworzonych odpadów ich zastosowanie jako substytutu naturalnych surowców fosforowych. *Politechnika Krakowska. Monografia. Seria Inżynieria i Technologia chemiczna* 2008; 356.
-