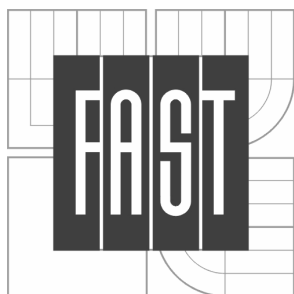


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ  
ÚSTAV CHEMIE

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING  
INSTITUTE OF CHEMISTRY

# HODNOCENÍ ZATÍŽENÍ SEDIMENTŮ DROBNÝCH VODNÍCH TOKŮ FOSFOREM

ASSESSMENT OF LOAD OF SMALL WATERCOURSES SEDIMENTS WITH PHOSPHORUS

DISERTAČNÍ PRÁCE – ZKRÁCENÁ VERZE  
DISSERTATION THESIS – SHORT VERSION

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Ing. MARCELA PAVLÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

doc. Ing. JITKA MALÁ, Ph.D.

BRNO 2015

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Sedimenty drobných vodních toků, celkový fosfor, formy fosforu, frakcionační metody, stanovení orthofosforečnanů.

## **KEY WORDS**

Small watercourses sediments, total phosphorus, phosphorus forms, fractionation methods, orthophosphate determination.

Práce je uložena v knihovnickém informačním centru, Fakulta stavební, Vysoké učení technické v Brně, Veveří 331/95, 602 00 Brno.

# OBSAH

|  |    |
|--|----|
| 1 ÚVOD.....  | 5  |
| 2 PŘEHLED O SOUČASNÉM STAVU ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY .....  | 6  |
| 2.1 Metody hodnocení celkového fosforu v sedimentech.....  | 6  |
| 2.2 Formy fosforu a metody jejich hodnocení v sedimentech .....  | 6  |
| 3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE.....   | 8  |
| 4 MATERIÁL A METODY ŘEŠENÍ .....   | 8  |
| 4.1 Výběr odběrných míst .....   | 8  |
| 4.2 Celkový fosfor - ověřování postupů na reálných vzorcích .....  | 9  |
| 4.3 Jednotlivé formy fosforu - ověřování postupů na reálných vzorcích.....   | 10 |
| 4.4 Certifikovaný referenční materiál BCR-684.....   | 11 |
| 4.5 Spektrofotometrické stanovení fosforečnanů.....  | 11 |
| 4.6 Metody statistické analýzy .....   | 12 |
| 5 VÝSLEDKY A DISKUSE.....  | 12 |
| 5.1 Základní popisné statistiky stanovené koncentrace fosforu.....   | 12 |
| 5.2 Závislost stanovené koncentrace fosforu na použité metodě (Spearmanova korelace).....                                | 15 |
| 5.2.1 Celkový fosfor .....   | 15 |
| 5.2.2 Jednotlivé formy fosforu.....  | 15 |
| 5.3 Závislost stanovené koncentrace fosforu na koncentraci kovů (Spearmanova korelace)..                                 | 16 |
| 5.3.1 Celkový fosfor .....   | 16 |
| 5.3.2 Jednotlivé formy fosforu.....  | 16 |
| 5.4 Porovnání rozdílnosti naměřených hodnot koncentrace fosforu v závislosti na lokalitě a na období (Tukeyův test)..... | 17 |
| 5.4.1 Celkový fosfor – vliv lokality.....  | 17 |
| 5.4.2 Jednotlivé formy fosforu – vliv ročního období .....   | 17 |
| 5.4.3 Jednotlivé formy fosforu – vliv lokality.....  | 18 |
| 6 ZÁVĚR A PŘÍNOS DISERTAČNÍ PRÁCE PRO ROZVOJ VĚDNÍ DISCIPLÍNY .....  | 19 |
| 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....   | 21 |



# 1 ÚVOD

Nadměrným přísunem nutrientů do povodí dochází ke snižování kvality vod, což vede v ekosystémech ke změnám s alarmujícími následky, jako jsou především rozvoj fytoplanktonu, ovlivnění kyslíkového režimu, úbytek vyšších rostlin a citlivých organismů, s tím související snížení samočisticích schopností vodních toků a vodních nádrží a mnoho dalších. Je tedy nezbytné zabývat se příčinami těchto negativních následků, kde jednou z nich je zatížení vodních toků vysokým množstvím fosforu, jakožto klíčového prvku významně ovlivňujícího kvalitu vody. Znalost koncentrace fosforu je k určení stavu eutrofizace v akvatickém ekosystému důležitá (Cymbola et al., 2008). Nařízení vlády 61/2003 uvádí hodnoty koncentrace celkového fosforu, jako ukazatele vyjadřujícího stav kvality vody, avšak v sedimentech není jeho maximální přípustná koncentrace stanovena v České republice, ani v zahraničí. Problematikou fosforu ve vodách i v sedimentech se odborníci u nás i ve světě zabývají mnoho let, ale na rozdíl od příspěvků zaměřených na fosfor v sedimentech nádrží, se tematika zatížení sedimentů vodních toků fosforem v literatuře vyskytuje zřídka.

Fosfor se akumuluje v sedimentech v organické i anorganické formě. Je fyzikálně adsorbován na povrch sedimentů, je chemicky vázán v minerálech a biologicky asimilován v buňkách a detritu, pocházejícím z bentických organismů sedimentů.

Sorpční schopnosti sedimentů zvyšuje přítomnost organických látek, které tvoří komplexy s kovy (Fe, Al, Ca) a v jejich přítomnosti se váže také fosfor (Borovec a Hejzlar, 2003; Pagliosa et al., 2005). Vzájemné vztahy fosforu se železem, vápníkem a organickými látkami potvrdili např. tito autoři Evans et al. (2004), House a Denison (2002).

Fosfor vázaný na kovy, podobně jako anorganický, organický, apatitový, neapatitový a další formy, které jsou součástí celkového fosforu, je možno ze sedimentů extrahovat a kvantifikovat. Za účelem určení koncentrace různých forem fosforu v různých matricích jsou po desetiletí vyvíjeny frakcionační metody, které z jedné navážky vzorku sekvenčními stanoveními extrahují působením extrakčního činidla postupně různé frakce fosforu (Chang a Jackson, 1957; Williams et al., 1976; Golterman, 1996). Frakcionační metody využívají extrakční činidla, která tvoří jak kyseliny, zásady a jejich soli, tak chelatační činidla, nebo destilovaná voda. I požadovanou formu fosforu je možno extrahovat různými činidly. Podobně mnoho analytických metod existuje i pro stanovení koncentrace celkového fosforu. Není však vždy zcela zřejmé, jaké efektivitu metody stanovení celkového fosforu i jeho forem z hlediska výtěžnosti dosahují.

## **2 PŘEHLED O SOUČASNÉM STAVU ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY**

### **2.1 METODY HODNOCENÍ CELKOVÉHO FOSFORU V SEDIMENTECH**

Metoda tavení s uhličitanem sodným je považována za jednu z nejefektivnějších metod rozkladu, protože extrahuje také fosfor, který je součástí matrice křemičitanových minerálů. Metoda je založena na interakci vzorku sedimentu s  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  za tepla v platinovém kelímku. Metoda stanovení koncentrace fosforu využívající kyselinu askorbovou se používá ve velké míře při analýze půd, při kyselém loužení ( $\text{HClO}_4$  nebo  $\text{HF}$ ) a tavení s uhličitanem (Kuo, 1996 in Kovar a Pierzynski, 2009).

SMT proceduru, jako možnou metodu pro stanovení celkového fosforu v sedimentech, uvádí např. Pardo et al. (2004). Tato metoda je navržená Evropskou komisí v rámci programu standardů/norem, měření a testování (SMT protokol). Navážka vysušeného vzorku se v porcelánovém kelímku žíhá při  $450\text{ }^\circ\text{C}$  a následná extrakce fosforu se provádí silnou kyselinou chlorovodíkovou v laboratorních podmínkách.

Mineralizaci kyselinou sírovou, metodu původně doporučovanou pro analýzu odpadních vod, uvádí Bíliková (1992) jako použitelnou pro stanovení celkového fosforu v sedimentech. Jako mineralizační činidlo použila kyselinu sírovou. Při mineralizaci vzorku sedimentu s koncentrovanou kyselinou sírovou se rozloží organické sloučeniny fosforu a zároveň se hydrolyzují všechny polyfosforečnany. Oxidačním rozkladem vzniknou rozpustné anorganické orthofosforečnany.

Metoda mineralizace sedimentu kyselinou sírovou a peroxidem vodíku není dnes pro stanovení celkového fosforu běžně využívaná, ale byla již využita za různých reakčních podmínek. Metoda dle Hacha (1989) určená pro vzorky kalů byla modifikována a testována na sedimentech vodních toků, jejichž rozklad byl za účelem stanovení celkového fosforu proveden právě mineralizací kyselinou sírovou a peroxidem vodíku (Lagová a Malá, 2011).

### **2.2 FORMY FOSFORU A METODY JEJICH HODNOCENÍ V SEDIMENTECH**

Anorganický fosfor se z matrice extrahuje v různých frakcionačních schématech pomocí silných kyselin, zásad, nebo solí. V prvním frakcionačním schématu použil Chang a Jackson (1957) pro extrakci sloučenin fosforu z půdy hydroxid sodný a kyselinu chlorovodíkovou a takto extrahoval část  $\text{Fe}(\text{OOH})\sim\text{P}$  a zřejmě i část organického fosforu (Golterman, 2004), chemická identita této frakce není zcela objasněna. Williams et al. (1980) používá k extrakci citrát sodný s dithioničtanem a hydrogenuhličitanem, které extrahují  $\text{Fe}(\text{OOH})\sim\text{P}$ . Podle schématu Pardo se anorganický fosfor stanoví 16-hodinovou extrakcí vzorku  $\text{HCl}$  (Pardo et al., 2004).

Organický fosfor stanovoval Williams et al. (1976) po předchozích krocích extrakce neapatitového a apatitového fosforu kyselinou chlorovodíkovou a zároveň

prováděl kalcinaci. Kompletní odstranění anorganických složek za účelem stanovení organického fosforu provedl Groot (1990), který uvádí, že lze organicky vázaný fosfor ze sedimentu extrahovat silnými kyselinami, extrakce by však měla probíhat krátce. Golterman (1996) používá pro extrakci organického fosforu rozpustného v kyselinách nejprve EDTA a pro zbývající organický fosfor hydroxid sodný. Pardo (2004) zvoleným postupem extrakce organického fosforu potvrzuje nutnost odstranění anorganických složek. Vzorek sedimentu reaguje s kyselinou chlorovodíkovou a po následné extrakci a centrifugaci se reziduum sedimentu žihá. Po další 16-hodinové extrakci s HCl je v extraktu obsažena frakce organického fosforu.

Labilní fosfor (biodostupný fosfor) je tvořen orthofosforečnany, které jsou na částicích sedimentu vázané labilními vazbami. V sedimentech je tento fosfor definován jako suma okamžitě přístupného fosforu a fosforu, který může být transformován do dostupných forem přirozeně se vyskytujícími procesy. Analyticky je labilní fosfor uvolnitelný například roztokem chloridu amonného (Reynolds a Davies, 2001). K dalším slabším extraktantům této formy fosforu patří kromě solí samotná destilovaná voda (Psenner a Pucsko, 1988). K navážce sedimentu se přidá destilovaná voda, směs se extrahuje na třepače, odstředí se a stanoví se fosforečnany.

Apatitový fosfor je dle extrakčních schémat ze sedimentů extrahován buď kyselinou chlorovodíkovou v různé koncentraci – např. Kovar a Pierzynski (2009), nebo hydroxidem sodným – např. Williams et al. (1976), či chelatačními činidly – např. Golterman (1996) využívá k extrakci apatitového fosforu  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ . Dle schématu, vycházejícího z procedury extrakce forem fosforu, vyvíjeného výzkumným centrem Evropské komise, je pro stanovení apatitového fosforu použit hydroxid sodný, z něhož se po dlouhém míchání (16 hodin) v extraktu stanoví neapatitový fosfor a působením HCl na rezidua se extrahuje fosfor apatitový.

Neapatitový fosfor definovali Psenner a Pucsko (1988) jako fosfor související s oxidy kovů a hydroxidy, který se extrahuje pomocí hydroxidu sodného nebo přídatkem hydroxidu sodného a dithioničitanu. Pardo et al. (2004) používá pro extrakci neapatitového fosforu NaOH a dále HCl. Dalším extrakčním činidlem pro tento fosfor může být dle Goltermana (1996) chelát kyseliny ethylendiamintetraoctové Ca-EDTA.

Formy fosforu vázané na kovy je možno dle literatury extrahovat několika extrakčními činidly. K nejčastěji používaným extrakčním činidlům patří hydroxid sodný. (Kovar a Pierzynski, 2009) a Hieltjes a Lijklema (1980) fosfor vázaný k železu a hliníku Rezidua extrahují pomocí hydroxidu sodného, Golterman (1996) extrahuje biodostupný fosfor vázaný k železu a nebiodostupný fosfor vázaný k vápníku pomocí směsi Ca-EDTA a dithioničitanu. Fosfor vázaný k hliníku stanovují Chang a Jackson (1957) pomocí fluoridu amonného. Kerr et al. (2010) používá k extrakci fosforu vázaného na železo (hliník) směs extrakčních činidel hydrogenuhličitanu sodného s dithioničitanem sodným tzv. „BD“ metoda, stejně jako Psenner a Pucsko (1988).

### **3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE**

Cílem disertační práce bylo především:

- vývoj metody stanovení celkového fosforu v sedimentech modifikací stávajících postupů;
- srovnání této metody s vybranými běžně používanými metodami stanovení celkového fosforu;
- hodnocení frakcionačních metod, používaných pro stanovení vybraných forem fosforu v sedimentech.

Byl zvolen postup ověření navržených metod na reálných vzorcích sedimentů zvolených drobných vodních toků s odlišným charakterem dna a sedimentů, a to v různých ročních obdobích.

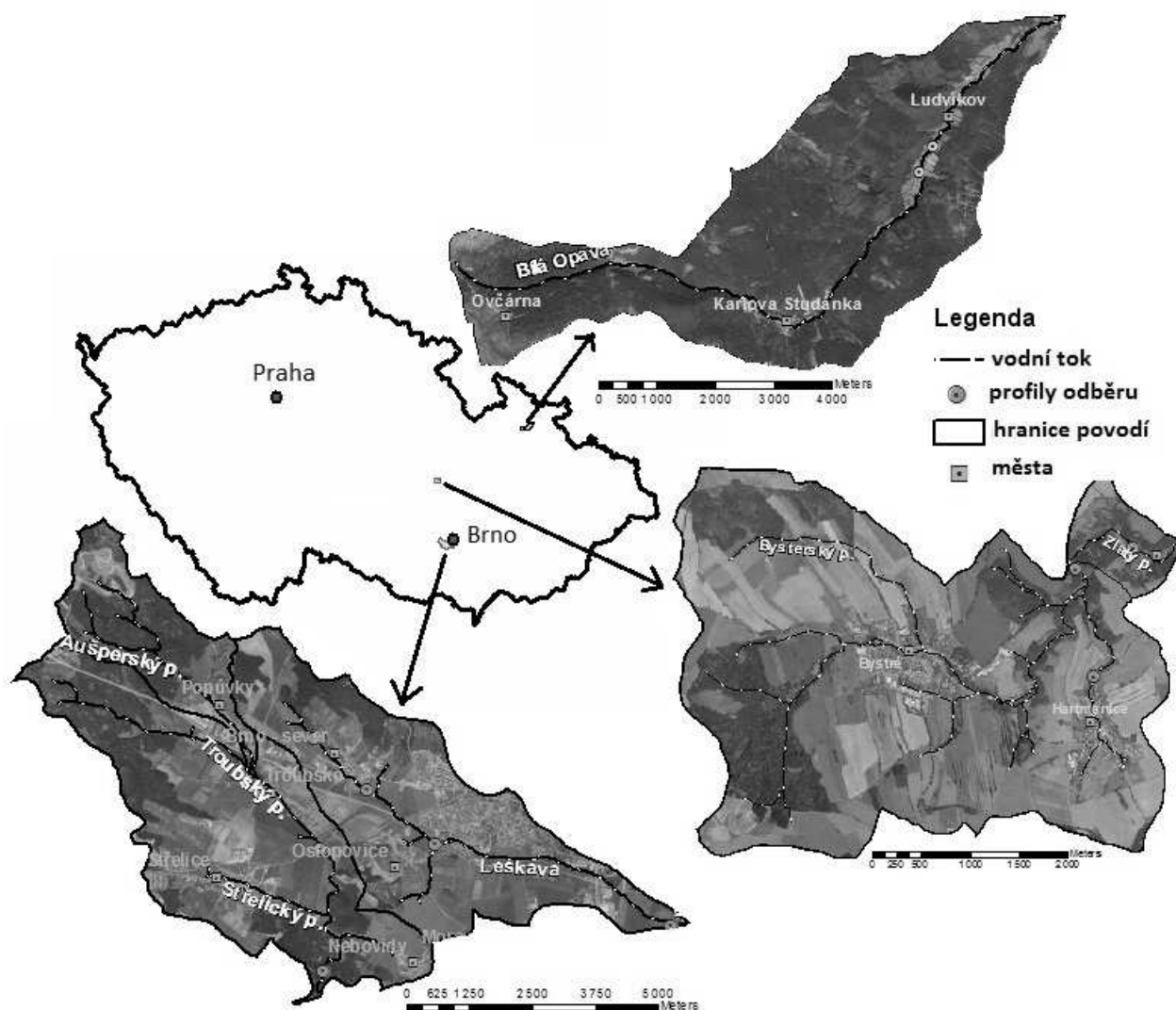
K dalším cílům práce patří sledování souvislostí vybraných forem fosforu s obsahem železa a vápníku v sedimentech.

### **4 MATERIÁL A METODY ŘEŠENÍ**

#### **4.1 VÝBĚR ODBĚRNÝCH MÍST**

Pro naplnění cílů práce byla odběrná místa vybrána jak s ohledem na nepřítomnost kanalizace v obcích ležících na toku (úživnost toků je zvýšená nebo vysoká, předpoklad výskytu fosforu v sedimentech), tak i dle rozdílného využití území (nížinná zemědělsky využívaná krajina, podhorská převážně zalesněná krajina) a intenzity osídlení.

Pro vzorkování byla zvolena odběrná místa drobných vodních toků v Jihomoravském kraji v příměstské oblasti Brna - přítok Svratky Aušperský a Troubský potok (3 odběrná místa), Leskava (4 odběrná místa). Dále byla zvolena 3 odběrná místa na drobných vodních tocích v kraji Vysočina. Tyto odběrná místa se nacházela v obci Hartmanice na Bezejmenném potoce a pod obcí ve Zlatém potoce. V Moravskoslezském kraji byla zvolena 2 odběrná místa na drobném vodním toku Bílá Opava v obci Ludvíkov. Odběrná místa jsou zakreslena na obrázku 1.



Obr. 1 Mapa a zakreslení odběrných míst Ludvíkov, Aušperský-Troubský potok, Leskava a Hartmanice

## 4.2 CELKOVÝ FOSFOR - OVĚŘOVÁNÍ POSTUPŮ NA REÁLNÝCH VZORCÍCH

Za účelem hodnocení stávajících vybraných postupů stanovení koncentrace celkového fosforu byly v této práci ověřovány na vzorcích sedimentů drobných vodních toků čtyři metody. Jako první byla vybrána tzv. metoda SMTP kalcinace (vyvíjena výzkumným centrem Evropské komise), jako druhá metoda tavení s uhlíčanem sodným (považována za nejefektivnější metodu), jako třetí metoda mineralizace kyselinou sírovou a jako čtvrtá byla vybrána metoda mineralizace kyselinou sírovou a peroxidem vodíku (modifikace metody původně určené ke stanovení dusíku a fosforu v kalech). Prostřednictvím jednotlivých analytických metod byly ze sedimentů extrahovány orthofosforečnanové ionty, které byly kvantifikovány spektrofotometricky, viz kapitola 4.5. Zásadní diference jednotlivých metod jsou shrnuty v tabulce 1.

Tab. 1 Přehled metod stanovení celkového fosforu, používaných v práci

| Metoda stanovení celkového fosforu                | Zkratka názvu metody  | Extraktant                      | Koncentrace extraktantu | Doba extrakce [min] |
|---|---|---------------------------------|-------------------------|---------------------|
| SMTp - kalcinace                                  | SMTp  | HCl                             | 3,5 mol/l               | 970                 |
| Tavení s uhličitanem sodným                       | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                               | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | -                       | 60                  |
|   |   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 4,5 (1,0) mol/l         |                     |
| Mineralizace kyselinou sírovou                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +DNF                           | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | konc.                   | 30                  |
| Mineralizace kyselinou sírovou a peroxidem vodíku | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | konc.                   | 15                  |
|   |   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 35 %                    |                     |

### 4.3 JEDNOTLIVÉ FORMY FOSFORU - OVĚŘOVÁNÍ POSTUPŮ NA REÁLNÝCH VZORCÍCH

Z používaných analytických metod stanovení různých forem fosforu byly vybrány metody, které jsou značeny jako 1. SMT, 2. EDTA, 3. BD a 4. BD. Metoda 1. SMT je zkratkou metody vyvíjené spolu s výzkumným centrem Evropské komise (Standards, measurements and testing harmonised protocol). Název metody 2. EDTA je zkratkou, odlišující se od dalších metod stanovení různých forem fosforu používaným extraktantem, tedy solí kyseliny ethylendiamintetraoctové. Označení metod BD je v zahraničních příspěvcích zkratkou, používanou pro extraktant bicarbonate/dithionite, tedy hydrogenuhličitan a dithioničtan sodný. Protože každá z metod BD zahrnuje kromě stanovení stejných forem fosforu také stanovení dalších forem, byly pro odlišení mezi sebou tyto dvě metody očíslovány. Pro hodnocení stanovení koncentrace labilního, apatitového fosforu, dále fosforu vázaného na oxidy kovů a fosforu vázaného na železo byly z metod 1. SMT, 2. EDTA, 3. BD a 4. BD v disertační práci ověřovány na vzorcích sedimentů drobných vodních toků dvě až čtyři metody. Anorganický, organický a neapatitový fosfor byly stanoveny metodou 1. SMT. Všechny sledované formy fosforu byly prostřednictvím jednotlivých metod převedeny na orthofosforečnanové ionty, které byly kvantifikovány spektrofotometricky, viz kapitola 4.5. Zásadní diference jednotlivých metod jsou shrnuty v tabulce 2.

Tab. 2 Přehled metod stanovení jednotlivých forem fosforu, používaných v práci

| Jednotlivé formy fosforu                      | Zkratka názvu metody | Extraktant  | Koncentrace extraktantu | Doba extrakce [min] |
|---|----------------------|---|-------------------------|---------------------|
| Anorganický fosfor                            | 1. SMT               | HCl   | 1,0 mol/l               | 970                 |
| Organický fosfor                              | 1. SMT               | HCl   | 1,0 mol/l               | 1210                |
| Labilní fosfor                                | 2. EDTA              | destilovaná voda  | -                       | 15                  |
|   | 3. BD                | NH <sub>4</sub> Cl                                      | 1,0 mol/l               | 81                  |
|   | 4. BD                | destilovaná voda  | -                       | 40                  |
| Apatitový fosfor                              | 1. SMT               | HCl   | 1,0 mol/l               | 970                 |
|   | 3. BD                | HCl   | 0,5 mol/l               | 93                  |
|   | 4. BD                | HCl   | 0,5 mol/l               | 1450                |
| Neapatitový fosfor                            | 1. SMT               | NaOH  | 1,0 mol/l               | 1940                |
|   |                      | HCl   | 3,5 mol/l               |                     |
| Fosfor vázaný na železo                       | 2. EDTA              | Ca-EDTA v Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 0,05 mol/l              | 130                 |
|   | 3. BD                | NaHCO <sub>3</sub>                                      | 0,22 mol/l              | 73                  |
|   |                      | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>           | 0,22 mol/l              |                     |
|   | 4. BD                | NaHCO <sub>3</sub>                                      | 0,1 mol/l               | 41                  |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |                      | 0,1 mol/l   |                         |                     |
| Fosfor vázaný na oxidy kovů                   | 3. BD                | NaOH  | 0,1 mol/l               | 1113                |
|   | 4. BD                | NaOH  | 1,0 mol/l               | 970                 |

#### 4.4 CERTIFIKOVANÝ REFERENČNÍ MATERIÁL BCR-684

Pro potřeby disertační práce byl jako certifikovaný referenční materiál se známým složením stanovovaných složek zvolen říční sediment BCR-684. Materiál je pod záštitou Institutu pro referenční materiály a měření, Společného výzkumného centra Evropské komise. Obsahuje v sedimentu extrahovatelný fosfor a definuje obsah pěti forem fosforu. Fosfor extrahovatelný NaOH (neapatitový fosfor), fosfor extrahovatelný HCl (apatitový fosfor), anorganický a organický fosfor a fosfor extrahovatelný koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou (odpovídá fosforu celkovému). Známé koncentrace jednotlivých forem fosforu referenčního vzorku, stanovené metodou SMT byly v disertační práci porovnávány se stanovenými koncentracemi jednotlivých forem fosforu téhož referenčního vzorku metodou 1. SMT.

#### 4.5 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ FOSFOREČNANŮ

Ortofosforečnanové ionty ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), které se stanovují standartní analytickou metodou molybdenové modře, definovali autoři Murphy a Riley (1962).

Žlutý komplex orthofosforečnanů s molybdenanem amonným je za katalytického účinku antimonitých iontů redukován kyselinou askorbovou na modrý roztok fosfomolybdenové modře (Murphy a Riley, 1962; Pitter, 1999). Prakticky byla do známého objemu vzorku přidána kyselina askorbová a směsné činidlo (kyselina sírová, molybdenan amonný a vinan antimonylodraselný) a po 10-minutách se na předem připravené kalibrační přímce změřila spektrofotometricky ve skleněných kyvetách koncentrace orthofosforečnanů. Takto bylo analyzováno celkem přes 1152 vzorků.

## 4.6 METODY STATISTICKÉ ANALÝZY

Pro posouzení, zda mezi sledovanými veličinami, tedy mezi koncentracemi fosforu, zjištěnými jednotlivými analytickými metodami a dále mezi koncentracemi fosforu a stanovenými koncentracemi kovů, existuje potenciální vztah, byla využita korelační analýza. Pro potřeby disertační práce byla využita Spearmanova korelace, jež je robustní vůči odlehlým hodnotám i odchylkám od normality.

Dále byly v disertační práci pomocí neparametrické lineární regrese (Theil-Senův odhad trendu) za účelem vyhodnocení existence vzájemného vztahu mezi analytickými metodami zvoleny korelační grafy, znázorňující relace mezi dvojicemi metod ve formě bodových grafů.

K testování rozdílnosti naměřených hodnot koncentrace fosforu, stanovených jednotlivými metodami, v závislosti na lokalitě odběru vzorků, byl v disertační práci využit neparametrický Kruskal-Wallisův test. Tento test však v případě prokázání statistické významnosti neposkytuje informaci o tom, která z testovaných dvojic lokalita x metoda se statisticky významně liší od druhé. Za účelem podrobnějšího porovnání rozdílnosti hodnot koncentrace jednotlivých forem fosforu, stanovených jednotlivými analytickými metodami, na konkrétní kombinaci lokalit či období odběru vzorků byla proto v této práci využita metoda Tukeyova HSD testu.

Všechny statistické analýzy byly provedeny na hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ .

## 5 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 5.1 ZÁKLADNÍ POPISNÉ STATISTIKY STANOVENÉ KONCENTRACE FOSFORU

Základní popisné statistiky jsou členěny podle jednotlivých metod a obsahů Ca a Fe a pro stanovenou koncentraci celkového fosforu jsou shrnuty v tabulce 3, pro stanovenou koncentraci jednotlivých forem fosforu jsou uvedeny v tabulce 4.

Z tabulky 3 popisných statistik je zřejmé, že nejvyšší průměrná koncentrace i medián celkového fosforu byly získány metodou  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$ . Následují metody  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{DNF}$ , SMTP a nejnižší průměrná koncentrace celkového fosforu, stejně jako medián, byly získány metodou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . V tabulce 3 se nachází také koncentrace vápníku a fosforu v analyzovaných sedimentech. Je tedy zřejmé, že se ve vzorcích nachází více železa, než vápníku.

Tab. 3 Popisná statistika – celkový fosfor

| <b>Koncentrace celkového fosforu a koncentrace kovů [mg/g]</b> |             |                                     |  |   |           |           |
|--|-------------|-------------------------------------|--|---|-----------|-----------|
| <b>Parametr</b>  | <b>SMTP</b> | <b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> | <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+DNF</b> | <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> | <b>Ca</b> | <b>Fe</b> |
| Průměrná hodnota   | 1,319       | 1,054                               | 1,479                                  | 1,525   | 7,858     | 22,450    |
| Směrodatná odchylka  | 0,595       | 0,326                               | 0,411                                  | 0,397   | 4,969     | 8,218     |
| Minimální hodnota  | 0,600       | 0,517                               | 1,022                                  | 0,677   | 2,300     | 10,100    |
| 25. percentil  | 1,011       | 0,764                               | 1,201                                  | 1,290   | 2,800     | 14,175    |
| Medián   | 1,188       | 1,130                               | 1,434                                  | 1,523   | 8,850     | 24,400    |
| 75. percentil  | 1,601       | 1,191                               | 1,598                                  | 1,684   | 11,250    | 29,350    |
| Maximální hodnota  | 2,796       | 1,738                               | 2,511                                  | 2,280   | 17,800    | 32,800    |

Popisné statistiky pro jednotlivé formy fosforu, které jsou dále členěny podle jednotlivých metod stanovení koncentrace a obsahů Ca a Fe a jsou uvedeny v následující tabulce 4. Z této tabulky 4 je zřejmé, že nejvyšší průměrná koncentrace fosforu i mediánu koncentrace fosforu ve vzorcích se nachází v anorganické formě. Následuje fosfor neapatitový a fosfor vázaný na oxidy kovů, stanovený metodou 4. BD. Nejnižší průměrná koncentrace, stejně jako nejnižší hodnota mediánu koncentrace fosforu se nachází v labilní formě. V tabulce 4 se nachází také koncentrace vápníku a fosforu v analyzovaných sedimentech. Ve vzorcích se nachází více železa, než vápníku.

Tabulka 4 Základní popisné statistiky koncentrace jednotlivých forem fosforu stanovených různými analytickými metodami a koncentrace kovů

| Koncentrace jednotlivých forem fosforu a koncentrace kovů [mg/g] |       |       |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |       |              |        |        |    |
|--|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------------|--------|--------|----|
| Parametr   | IP    | OP    | LP     |       |       | AP     |       |       | NAP   | P-Fe   |       |       |       | P-oxidy kovů |        | Ca     | Fe |
|  | 1.SMT | 1.SMT | 2.EDTA | 3.BD  | 4.BD  | 1. SMT | 3.BD  | 4.BD  | 1.SMT | 2.EDTA | 3.BD  | 4.BD  | 3. BD | 4. BD        |        |        |    |
| Průměrná hodnota   | 0,755 | 0,387 | 0,024  | 0,078 | 0,106 | 0,204  | 0,258 | 0,417 | 0,620 | 0,151  | 0,297 | 0,310 | 0,175 | 0,503        | 13,165 | 21,204 |    |
| Směrodatná odchylka  | 0,356 | 0,199 | 0,017  | 0,048 | 0,080 | 0,210  | 0,105 | 0,278 | 0,301 | 0,168  | 0,160 | 0,649 | 0,139 | 0,362        | 9,327  | 6,359  |    |
| Minimální hodnota  | 0,161 | 0,125 | 0,002  | 0,015 | 0,008 | 0,005  | 0,060 | 0,025 | 0,061 | 0,009  | 0,042 | 0,003 | 0,030 | 0,042        | 2,250  | 10,100 |    |
| 25. percentil  | 0,507 | 0,263 | 0,010  | 0,041 | 0,056 | 0,054  | 0,177 | 0,226 | 0,425 | 0,030  | 0,167 | 0,043 | 0,053 | 0,232        | 6,075  | 15,950 |    |
| Medián   | 0,655 | 0,325 | 0,022  | 0,062 | 0,085 | 0,104  | 0,238 | 0,330 | 0,595 | 0,061  | 0,301 | 0,079 | 0,144 | 0,415        | 10,800 | 21,650 |    |
| 75. percentil  | 0,949 | 0,487 | 0,032  | 0,114 | 0,144 | 0,311  | 0,364 | 0,456 | 0,786 | 0,316  | 0,375 | 0,186 | 0,252 | 0,698        | 19,475 | 25,325 |    |
| Maximální hodnota  | 1,509 | 0,948 | 0,070  | 0,198 | 0,373 | 0,809  | 0,460 | 1,025 | 1,401 | 0,579  | 0,786 | 3,302 | 0,668 | 1,432        | 41,700 | 33,200 |    |

Vysvětlivky:

IP-anorganický fosfor

OP-organický fosfor

LP-labilní fosfor

AP-apatitový fosfor

NAP-neapatitový fosfor

P-Fe- fosfor vázaný na železo

P-oxidy kovů-fosfor vázaný na oxidy kovů

## 5.2 ZÁVISLOST STANOVENÉ KONCENTRACE FOSFORU NA POUŽITÉ METODĚ (SPEARMANOVA KORELACE)

### 5.2.1 Celkový fosfor

Srovnáním analytických metod použitých ke stanovení koncentrace celkového fosforu v sedimentech drobných vodních toků pomocí Spearmanovy korelace nebyla zjištěna korelace metody  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{DNF}$  s žádnou jinou metodou. Zřejmá byla silná pozitivní korelace mezi metodami:

- $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,
- SMTP a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,
- SMTP a  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$ .

Korelace jednotlivých metod klesala se snižující se hodnotou korelačního koeficientu v pořadí:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{SMTP} > \text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SMTP} > \text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Tyto metody jsou tedy spolu zaměnitelné.

V porovnání s referenční hodnotou byly výsledky zjištěné metodou SMTP o 6,8 % vyšší. Výsledky, které se nejvíce přibližují referenční hodnotě, byly získány metodou  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$  (rozdíl 2,3 %), následovaly metody  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (rozdíl 3,2 %),  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{DNF}$  (rozdíl 4,1 %).

### 5.2.2 Jednotlivé formy fosforu

Využitím Spearmanovy korelace bylo prokázáno, že stanovení koncentrace labilního fosforu analytickou metodou 2. EDTA je zaměnitelné se stanovením koncentrace labilního fosforu analytickými metodami 3. BD nebo 4. BD.

Závislost stanovené koncentrace apatitového fosforu na použité metodě 1. SMT, 3. BD ani 4. BD nebyla prokázána.

Z výsledků Spearmanovy korelace bylo dále prokázáno, že stanovení koncentrace fosforu vázaného na železo analytickou metodou 3. BD je zaměnitelné se stanovením koncentrace fosforu vázaného na železo analytickými metodami 2. EDTA a 4. BD.

Dále byla prokázána závislost dvojice analytických metod 3. BD a 4. BD. Z uvedeného lze konstatovat, že stanovení koncentrace fosforu vázaného na oxidy kovů analytickou metodou 3. BD je zaměnitelné s metodou 4. BD.

Koncentrace anorganického, organického i neapatitového fosforu byla stanovena pouze analytickou metodou 1. SMT, proto u těchto forem fosforu není možné mezi sebou porovnat různé metody stanovení koncentrace anorganického, organického i neapatitového fosforu.

## 5.3 ZÁVISLOST STANOVENÉ KONCENTRACE FOSFORU NA KONCENTRACI KOVŮ (SPEARMANOVA KORELACE)

### 5.3.1 Celkový fosfor

Vztah mezi fosforem, železem, manganem a organickou hmotou popsal např. Evans et al. (2004). Závislost koncentrace celkového fosforu, zjištěné metodou SMTP, na koncentraci kovů se prokázala u železa, korelace s vápníkem se nepotvrdila, viz tabulka 5. U metody SMTP byla prokázána pozitivní korelace koncentrace celkového fosforu se železem, což je v souladu s výsledky Liu et al. (2015). Níže uvedená tabulka 5 znázorňuje hodnoty Spearmanova korelačního koeficientu ( $\rho$ ) a odpovídající statistickou významnost (p-hodnota) pro závislost koncentrace celkového fosforu, stanoveného jednotlivými analytickými metodami, na koncentraci kovů. Šedou barvou jsou zvýrazněny statisticky významné korelace.

Tab. 5 Ukázka výstupu statistické analýzy koncentrace celkového fosforu využitím Spearmanovy korelace.

| Metody stanovení celkového fosforu                            | Spearmanovy korelační koeficienty a p-hodnoty | Ca     | Fe    |
|---|---|--------|-------|
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                               | $\rho$  | 0,140  | 0,266 |
|   | p-hodnota                                     | 0,667  | 0,403 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | $\rho$  | -0,021 | 0,347 |
|   | p-hodnota                                     | 0,956  | 0,269 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +DNF                           | $\rho$  | 0,322  | 0,291 |
|   | p-hodnota                                     | 0,308  | 0,359 |
| SMTP  | $\rho$  | 0,385  | 0,760 |
|   | p-hodnota                                     | 0,218  | 0,004 |

### 5.3.2 Jednotlivé formy fosforu

Využitím Spearmanovy korelace byla prokázána závislost koncentrace anorganického a organického fosforu, stanovené metodou 1. SMT, na koncentraci železa.

Ze Spearmanovy korelace nebyla prokázána závislost koncentrace labilního fosforu, stanovené jednotlivými metodami 2. EDTA, 3. BD, 4. BD, na žádném z kovů. Také u neapatitového fosforu nebyla prokázána závislost koncentrace, stanovené metodou 1. SMT, na žádném z kovů.

Z výsledků Spearmanovy korelace byla dále prokázána závislost koncentrace apatitového fosforu, stanovené metodami 1. SMT a 4. BD, na koncentraci železa, a dále metodou 3. BD na koncentraci vápníku.

Dále byla využitím Spearmanovy korelace prokázána závislost koncentrace fosforu vázaného na železo, stanovené metodou 2. EDTA, na koncentraci železa i vápníku.

Využitím Spearmanovy korelace byla prokázána závislost koncentrace fosforu vázaného na oxidy kovů, stanoveného metodami 3. BD a 4. BD, na koncentraci železa a dále metodou 3. BD na koncentraci vápníku.

## 5.4 POROVNÁNÍ ROZDÍLNOSTI NAMĚŘENÝCH HODNOT KONCENTRACE FOSFORU V ZÁVISLOSTI NA LOKALITĚ A NA OBDOBÍ (TUKEYŮV TEST)

### 5.4.1 Celkový fosfor – vliv lokality

Při hodnocení rozdílu naměřených hodnot koncentrace celkového fosforu v závislosti na konkrétní kombinaci lokalit (tabulka 6) se metody stanovení koncentrace celkového fosforu ve výsledku shodují až na výjimky. Mezi tyto výjimky patří porovnání výsledků lokality Hartmanice s Aušperským-Troubským potokem, získaných metodou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a SMTP a též výsledků lokality Leskava s Hartmanicemi, získaných metodou SMTP. Rozdíly ve výsledcích mohou být vysvětleny různým složením sedimentů. Vzorky sedimentů z lokality Leskava vykazují nízký obsah vápníku i železa, vzorky z lokality Aušperský-Troubský vykazují nízký obsah vápníku a střední obsah železa, vzorky z lokality Hartmanice nízký obsah vápníku a střední obsah železa. Podobné koncentrace kovů, které byly naměřeny ve sledovaných sedimentech drobných vodních toků v této práci, uvádí i House a Denison (2002). Níže uvedená tabulka 6 znázorňuje přehled p-hodnot pro test rozdílnosti naměřených hodnot koncentrace celkového fosforu v závislosti na lokalitě. Šedou barvou jsou zvýrazněny statisticky významné rozdíly

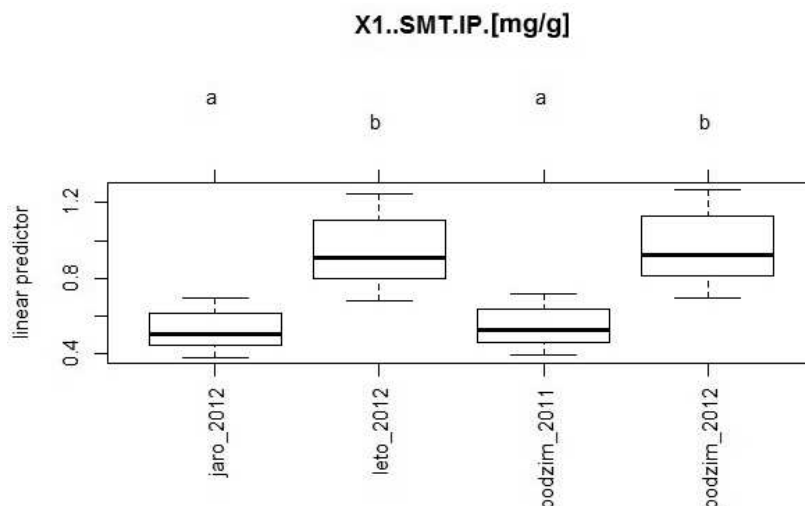
Tab. 6 Ukázka výstupu statistické analýzy dat koncentrace celkového fosforu využitím Tukeyova testu.

| Lokalita | $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{DNF}$ | $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | SMTP  |
|----------|------------------------------------|--|--------------------------|-------|
| H - A-T  | 0,943                              | 0,172  | 0,002                    | 0,018 |
| Le - A-T | 0,993                              | 0,505  | 0,144                    | 0,994 |
| Lu - A-T | 1,000                              | 0,331  | 0,102                    | 0,308 |
| Le - H   | 0,814                              | 0,826  | 0,131                    | 0,009 |
| Lu - H   | 0,974                              | 0,995  | 0,514                    | 0,562 |
| Lu - Le  | 0,988                              | 0,957  | 0,973                    | 0,336 |

### 5.4.2 Jednotlivé formy fosforu – vliv ročního období

Při hodnocení existence rozdílu naměřených hodnot koncentrace anorganického fosforu metodou 1. SMT (viz graf 1) se prokázal rozdíl při porovnání období jaro 2012 s obdobím léto 2012 a podzim 2012. Dále se prokázal rozdíl při porovnání období podzim 2011 s obdobím léto 2012 a podzim 2012.

Graf 1 Ukázka výstupu statistické analýzy koncentrace anorganického fosforu využitím Tukeyova testu.

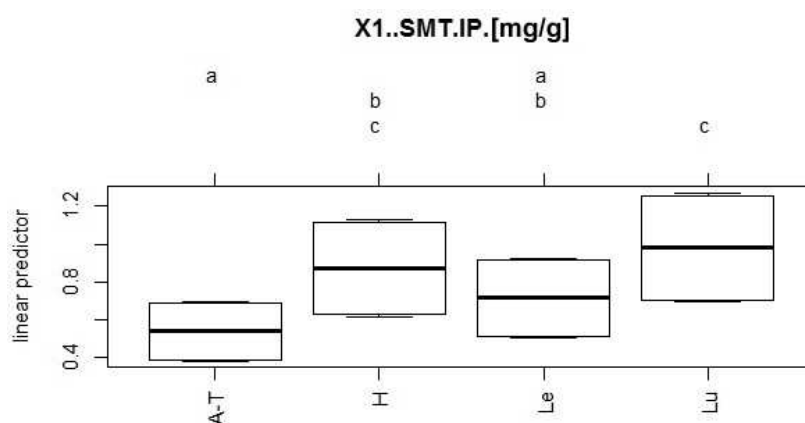


Výše uvedeným způsobem byly hodnoceny i ostatní sledované formy fosforu, stanovené jednotlivými analytickými metodami. Z výsledků vyplývá, že nejčastější vliv období odběru vzorků na koncentrace fosforu byl pozorován mezi dvojicemi ročních období podzim 2011 a léto 2012, a dále podzim 2011 a podzim 2012. Dle informací Českého hydrometeorologického ústavu bylo období od srpna 2011 do května 2012 charakteristické meteorologickým suchem, což mělo za následek pokles hladin jak povrchových, tak podzemních vod. (Soukalová a Bortlová, 2013). Vzorky sedimentů tak mohly být suchem ovlivněny.

### 5.4.3 Jednotlivé formy fosforu – vliv lokality

Při hodnocení existence rozdílu naměřených hodnot koncentrace anorganického fosforu metodou 1. SMT (viz graf 2) se prokázal rozdíl mezi lokalitou Aušperský-Troubský a lokalitami Hartmanice a Ludvíkov; dále byl prokázán rozdíl mezi lokalitou Ludvíkov a lokalitou Leskava.

Graf 2 Ukázka výstupu statistické analýzy dat koncentrace anorganického fosforu využitím Tukeyova testu.



Tímto způsobem byly hodnoceny i ostatní sledované formy fosforu, stanovené jednotlivými analytickými metodami. Ve vyšších nadmořských výškách se předpokládaly nižší koncentrace fosforu (odběrná místa Ludvíkov), což se potvrdilo v polovině jednotlivých forem fosforu. Dále se prostřednictvím koncentrace fosforu očekávala rozdílnost vzorků, které pocházely z pramenné oblasti toku (odběrná místa Aušperský-Troubský) oproti vzorkům, pocházejících z částí toků níže po proudu. Tato rozdílnost se potvrdila u dvou statisticky testovaných dvojic lokalit.

## **6 ZÁVĚR A PŘÍNOS DISERTAČNÍ PRÁCE PRO ROZVOJ VĚDNÍ DISCIPLÍNY**

Disertační práce hodnotí analytické metody stanovení fosforu v sedimentech drobných vodních toků. Práce se zabývá modifikací metody mineralizace vzorku kyselinou sírovou a peroxidem vodíku ( $H_2SO_4+H_2O_2$ ) za účelem stanovení koncentrace celkového fosforu. Spolu s touto modifikovanou metodou byly hodnoceny další tři metody stanovení koncentrace celkového fosforu. Jedná se o metodu SMTP, která je doporučena Evropskou komisí, metodu tavení s uhličitánem sodným a metodu mineralizace vzorku kyselinou sírovou. Na základě statistické analýzy koncentrace celkového fosforu, stanovených u 144 analyzovaných vzorků reálných sedimentů, bylo zjištěno, že hodnocené mineralizační metody nejsou univerzální a při výběru metod pro stanovení celkového fosforu je vhodné brát v úvahu složení sedimentů. Porovnáním koncentrace celkového fosforu, stanovené v referenčním vzorku sledovanými metodami s referenční hodnotou koncentrace celkového fosforu, se jeví jako nejvhodnější pro analýzu celkového fosforu u většiny sedimentů metoda mineralizace vzorku pomocí  $H_2SO_4+H_2O_2$ , která poskytla výsledky nejbližší referenční hodnotě.

Na základě provedeného srovnání testovaných metod za účelem stanovení celkového fosforu v sedimentech drobných vodních toků lze k využívání doporučit metodu  $H_2SO_4+H_2O_2$  v podobě předloženého modifikovaného experimentálního designu (koncentrovaná kyselina sírová, vysoká teplota digesce), který tuto metodu dále zvyhodňuje svou jednoduchostí, bezpečností a oproti dalším metodám i časovou nenáročností (rozklad vzorku trvá cca 15 minut).

Dále byly v práci stanoveny koncentrace labilního, apatitového, neapatitového, organického a anorganického fosforu a fosforu vázaného na kovy, celkově na 1008 analyzovaných vzorcích reálných sedimentů. Následně byly dosažené výsledky koncentrace vybraných forem fosforu, získaných s využitím různých frakcionačních metod, statisticky hodnoceny, za účelem ověření vhodnosti použití jednotlivých metod.

Labilní fosfor, apatitový fosfor a fosfor vázaný na železo byly extrahovány třemi metodami, fosfor vázaný na oxidy kovů dvěma metodami. Z výsledků provedené Spearmanovy korelační analýzy vyplývá, že běžně používané metody, testované v této práci, nejsou univerzální a pro stanovení koncentrace těchto forem fosforu je vhodné volit různé analytické metody.

Pro extrakci labilního fosforu lze doporučit především metodu 2. EDTA. Z výsledků extrakce apatitového fosforu vyplývá, že nelze jednoznačně doporučit jednu z ověřovaných metod 1. SMT, 3. BD, 4. BD, protože mezi sebou neposkytují zaměnitelné výsledky. Pro extrakci fosforu vázaného na železo lze doporučit především metodu 3. BD. Metody extrakce fosforu vázaného na oxidy kovů 3. BD a 4. BD jsou na základě provedené statistické analýzy koncentrace zaměnitelné. Vzhledem k tomu, že je časová náročnost extrakce u metody 4. BD menší, lze pro extrakci fosforu vázaného na oxidy kovů upřednostnit spíše tuto metodu.

V práci byla dále za účelem rozšíření současných znalostí problematiky fosforu v říčních sedimentech sledována také závislost stanovené koncentrace fosforu na kovech (vápník, železo) jak pro jednotlivé formy fosforu, tak pro celkový fosfor. Dle předpokladů nebyla potvrzena lineární závislost stanovené koncentrace labilního fosforu i organického fosforu na koncentraci vápníku. Očekávaná lineární závislost stanovené koncentrace celkového fosforu na koncentraci vápníku se neprokázala pravděpodobně vzhledem k nízkému obsahu vápníku v sedimentech. Potvrzena byla lineární závislost koncentrace organické formy fosforu na koncentraci železa, což naznačuje, že by se tato forma mohla ze sedimentů např. v průběhu diagenese sedimentu za příznivých podmínek, jako jsou optimální hodnota pH, nebo množství Fe(OOH) v sedimentech, uvolňovat a snižovat tak kvalitu vody.

Dále byl také pomocí Tukeyova testu a Kruskal-Wallisova testu hodnocen vliv lokalit odběru vzorků a vliv ročního období odběru vzorků na koncentraci fosforu v říčních sedimentech. Předpoklad, že ve vyšších nadmořských výškách bude koncentrace fosforu nižší, se potvrdil v polovině jednotlivých forem fosforu. Předpokládaná rozdílnost koncentrace fosforu ve vzorcích sedimentů, odebraných v pramenné oblasti toku oproti koncentraci fosforu ve vzorcích odebraných z vodních toků níže po proudu, byla statisticky potvrzena u dvou testovaných dvojic lokalit, jedna dvojice lokalit nebyla potvrzena pravděpodobně z důvodu podobného charakteru sedimentů. Vliv období odběru vzorků na koncentraci fosforu byl pozorován zejména mezi statisticky testovanými dvojicemi období podzimu 2011 a léta 2012, a dále podzimu 2011 a podzimu 2012. Příčina pozorovaného vlivu byla shledána v zaznamenaném výskytu období meteorologického sucha (srpen 2011–květen 2012), které bylo pravděpodobně příčinou vyšší koncentrace fosforu v odebraných vzorcích.

Ve vzorcích sedimentů byla stanovena vyšší koncentrace fosforu nejen v částech toku níže po proudu, ale i v pramenné oblasti toku, či lokalitě s vyšší nadmořskou výškou, kde se obecně očekává nižší zatížení toku fosforem. Sedimenty trofizovaných toků jsou za zvýšených průtoků vymývány a odnášeny do částí vodních toků níže po proudu, kde jsou opět deponovány. Za příznivých podmínek tak mohou být zdrojem živin nejen ve vodních tocích, ale i ve vodních nádržích. Z výsledků, dosažených v této práci vyplývá, že by bylo vhodné rozšířit normu environmentální kvality koncentrace celkového fosforu v povrchových vodách, danou stávajícím Nařízením vlády č. 61/2003 Sb. ve znění pozdějších předpisů,

o doposud legislativně nestanovenou limitní koncentraci celkového fosforu v sedimentech.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

BÍLIKOVÁ, A., 1992. Analýza sedimentov I. Metodika odberu a zistenie anorganických zložiek. In: XXIX. seminár „Nové analytické metódy v chémii vody“: Hydrochémia 92 [online]. Bratislava: Výskumný ústav vodného hospodárstva v Bratislave.

BOROVEC, Jakub, 2003. Uvolňování fosforu ze sedimentů - srovnání metod. In: Pavel HUCKO, ed. *Sedimenty vodných tokov a nádrží zborník prednášok z konferencie so zahraničnou účasťou: Bratislava, 15.-16. apríla 2003*. Bratislava: Slovenská vodohospodárska spoločnosť ZSVTS pri Výskumnom ústave vodného hospodárstva. ISBN 80-89062-20-2.

CYMBOLA, Jennifer, Mary OGDahl a Alan D. STEINMAN, 2008. Phytoplankton response to light and internal phosphorus loading from sediment release. *Freshwater Biology* [online], roč. 53, č. 12, s. 2530–2542. ISSN 1365-2427.

EVANS, D. J, P. J. JOHNES a D. S. LAWRENCE, 2004. Physico-chemical controls on phosphorus cycling in two lowland streams. Part 2–The sediment phase. *Science of The Total Environment* [online]. roč. 329, č. 1–3, s. 165–182. ISSN 0048-9697.

GOLTERMAN, H. L., 1996. Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods. *Hydrobiologia* [online]. roč. 335, č. 1, s. 87–95. ISSN 0018-8158, 1573-5117.

GROOT, Cornelis-Jan De, 1990. Some remarks on the presence of organic phosphates in sediments. *Hydrobiologia* [online]. roč. 207, č. 1, s. 303–309 [vid. 24. květen 2015]. ISSN 0018-8158, 1573-5117.

HACH, C., 1989. *HACH Digesdahl Digestion Apparatus Instrument Manual*. 91, 1995-97, 1999 1989. B.m.: Hach U.S.A.

HOUSE, William A a Frank H DENISON, 2002. Total phosphorus content of river sediments in relationship to calcium, iron and organic matter concentrations. *Science of The Total Environment* [online]. 23.1., roč. 282–283, Water quality functioning of lowland permeable catchments: inferences from an intensive study of the River Kennet and upper River Thames, s. 341–351. ISSN 0048-9697.

CHANG, S. C. a M. L. JACKSON, 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Science* [online]. 8., roč. 84, č. 2, s. 133–144. ISSN 0038-075X.

KERR, J. G., M. BURFORD, J. OLLEY a J. UDY, 2010. The effects of drying on phosphorus sorption and speciation in subtropical river sediments. *Marine and Freshwater Research* [online]. roč. 61, č. 8, s. 928–935.

KOVAR, John L. a G. M. PIERZYNSKI, ed., 2009. *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters* [online].

KUO, S., 1996. Phosphorus. *Methods of soil analysis. Part 3 - chemical methods*. s. 869–920.

LIU, Qi, Shiliang LIU, Haidi ZHAO, Li DENG, Cong WANG, Qinghe ZHAO a Shikui DONG, 2015. The phosphorus speciations in the sediments up- and down-

stream of cascade dams along the middle Lancang River. *Chemosphere* [online]. 2., roč. 120, s. 653–659.

MURPHY, J. a J. P. RILEY, 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* [online]. roč. 27, s. 31–36 [vid. 25. listopad 2014]. ISSN 0003-2670. Dostupné z: doi:10.1016/S0003-2670(00)88444-5

Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. ve znění pozdějších předpisů O ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod. In *Sbírka zákonů České republiky*. 2003, částka 24, s. 898.

OLUYEDUN, O. A., S. O. AJAYI, G. W. VANLOON a P. SLY, 1993. Sedimentary Phosphorus in the Bay of Quinte, Lake Ontario. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* [online]. roč. 50, č. 1, s. 190–197. ISSN 0706-652X.

PAGLIOSA, Paulo Roberto, Alessandra FONSECA, Gláucia E. BOSQUILHA, Elisabete S. BRAGA a Francisco Antonio Rodrigues BARBOSA, 2005. Phosphorus dynamics in water and sediments in urbanized and non-urbanized rivers in Southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin* [online]. roč. 50, č. 9, s. 965–974. ISSN 0025-326X.

PARDO, Patricia, Gemma RAURET a José Fermín LÓPEZ-SÁNCHEZ, 2004. Shortened screening method for phosphorus fractionation in sediments: A complementary approach to the standards, measurements and testing harmonised protocol. *Analytica Chimica Acta* [online]. roč. 508, č. 2, s. 201–206. ISSN 0003-2670.

PITTER, Pavel, 1999. *Hydrochemie*. B.m.: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 9788070803400.

PSENNER, R. a R. PUCSKO, 1988. Phosphorus fractionation: advantages and limits of the method for the study of sediment P origins and interactions. *Ergebnisse der Limnologie*. roč. 1988, č. 30, s. 43–59.

SOUKALOVÁ, Eva a Hana BORTLOVÁ, 2013. Sucho v podzemních vodách na jižní Moravě v roce 2012. In: *Voda, půda a rostliny: Voda, půda a rostliny* [online]. ISBN 978-80-87577-17-2.

WILLIAMS, J. D. H., J-M. JAQUET a R. L. THOMAS, 1976. Forms of Phosphorus in the Surficial Sediments of Lake Erie. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* [online]. roč. 33, č. 3, s. 413–429. ISSN 0015-296X.

WILLIAMS, J. D. H., T. MAYER a J. O. NRIAGU, 1980. Extractability of Phosphorus from Phosphate Minerals Common in Soils and Sediments. *Soil Science Society of America Journal* [online]. roč. 44, č. 3, s. 462–465.

## **ŽIVOTOPIS AUTORA**

Ing. Marcela Pavlíková

Narozen: 16. 11. 1983 ve Frýdku - Místku

Trvalé bydliště: Tučkova 769/12, 602 00 Brno

Kontakt: lagovamarcela@gmail.com

### **Vzdělání:**

- 2008 – současnost      Doktorské studium, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie, obor Vodní hospodářství a vodní stavby
- 2003–2008              Magisterské studium (Ing.), Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, obor Chemie a technologie ochrany životního prostředí
- 1999–2003              Střední průmyslová škola chemická akademika Heyrovského, obor Ochrana životního prostředí (Ostrava-Zábřeh)

### **Zaměstnání:**

- 2014 – současnost      Asistent, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie
- 2012–2014              Manager, RAWAT consulting s.r.o.
- 2012-2013              Odborný pracovník výzkumu a vývoje, Botanický ústav akademie věd ČR v.v.i., Oddělení experimentální fykologie a ekotoxikologie

### **Stáže:**

- 2011–2011              14 denní odborná stáž, institut Bioforsk, As Norsko

### **Projekty řešené na fakultě stavební:**

- 2011–2012              Fosfor v sedimentech malých vodních toků v kontextu vodohospodářských revitalizací (spoluřešitelka)
- 2011–2012              The impact of soil degradation on the environment – water and soil conservation (transfer know-how) (spoluřešitelka).
- 2008–2010              Komplexní přístup k revitalizacím malých vodních toků v příměstské krajině (plnění dílčích úkolů)

## **ABSTRAKT**

Problematika fosforu a jeho forem v sedimentech drobných vodních toků není často předmětem zájmu, tak jako fosfor a jeho formy v sedimentech vodních nádrží. Práce je zaměřena na vývoj a hodnocení metod stanovení celkového fosforu modifikací stávajících metod a na hodnocení metod stanovení vybraných forem fosforu v sedimentech drobných vodních toků. V práci bylo pro vybrané formy fosforu provedeno celkem přes 1152 analýz vzorků, odebraných ve čtyřech obdobích na čtyřech lokalitách a ve třech opakováních měření. Celkový fosfor v sedimentech byl hodnocen 4 metodami a dále bylo hodnoceno dalších 7 forem fosforu jednou až třemi metodami, dle jednotlivé formy fosforu. Datový soubor byl podroben statistické analýze, jejímž cílem bylo sledovat závislost stanovené koncentrace fosforu na použité metodě, závislost koncentrace fosforu na koncentraci kovů a dále identifikovat vliv období a lokality na koncentraci fosforu.

## **ABSTRACT**

The issue of phosphorus in sediments of small watercourses and phosphorus forms are often out of interest, unlike phosphorus and its forms in sediments of water reservoirs. The thesis is focused on the development and evaluation of methods for the determination of total phosphorus by modifying commonly used methods and evaluation of methods for the determination of selected forms of phosphorus in small watercourses sediments. Over 1,152 analyses of sediment samples collected in four seasons and four locations and in three parallel determinations were done. The total phosphorus in the sediments was assessed by four methods, further 7 other forms of phosphorus were evaluated by one to three methods, according to different forms of phosphorus. The data file was subjected to statistical analysis. The aim of statistical analysis was to evaluate phosphorus concentrations, depending on the used method. Additional aim of statistical analysis was to observe dependencies of phosphorus concentrations on metals and identify the impact of periods and locations on the concentration of phosphorus.

