

Vliv dostupnosti kyslíku a dusičnanů na cyklus fosforu v sedimentu – příklad nádrže Vranov

JIŘÍ JAN, JAKUB BOROVEC, DANIEL PETRÁŠ, NANA OSAFO, IVA TOMKOVÁ, TOMÁŠ HUBÁČEK

Klíčová slova: sediment – kyslík – fosfor – železo – eutrofizace

SOUHRN

Příspěvek se zabývá vlivem sedimentu přítokové části nádrže Vranov na přísun fosforu (P) do vodního sloupce nádrže za různých podmínek dostupnosti tzv. terminálních akceptorů elektronů, zejména rozpuštěného O_2 a NO_3^- . Přítokové části eutrofních nádrží jsou typické vysokou primární produkcí fytoplanktonu a následnou sedimentací organického materiálu. Mikrobiální procesy spotřebovávají při jeho mineralizaci akceptory elektronů a v závislosti na míchání vodního sloupce může docházet k výkyvům jejich dostupnosti. Pro určení jejich vlivu byly kóry sedimentů inkubovány pět týdnů ve třech různých variantách, které simulovaly: i) anoxický vodní sloupec se současným vyčerpáním NO_3^- ; ii) saturovaný vodní sloupec s rozpuštěným O_2 a iii) saturovaný vodní sloupec O_2 a zvýšené koncentrace NO_3^- . Pomocí sledování změn koncentrací ve vodě nad sedimentem, průběžné analýzy pórové vody a změn ve složení částic a zastoupení forem a množství P na začátku a konci experimentu jsme zjistili míru uvolňování P a určili vliv železa (Fe) v tomto sedimentu.

ÚVOD

Ke zhoršování kvality vody (myšleny zejména projevy eutrofizace a jevy s ní spojené) dochází především vnosem fosforu (P) do nádrže přítokem. Na tento negativní proces však mají často aditivní vliv také sedimenty, ze kterých se P buď může uvolňovat, nebo jej sedimenty málo zadržují. Sedimenty v nádržích tak fungují jako dynamický zásobník látek, do kterého se současně ukládají a z něj i uvolňují v závislosti na okolních podmínkách a biogeochemických procesech. Výměna látek mezi vodou a sedimenty je řízena zejména teplotou vody, přísunem látek (koncentrace a formy) z povodí, průtoky, disturbancemi sedimentů (povodňové epizody, manipulace s hladinou, ryby), přítomností vazebných prvků (železo, hliník, mangan, organická hmota) a dalšími vlivy.

Přítokové části nádrží obvykle zachycují největší objemy sedimentů, jejich množství a kvalita se však liší nejen v podélném, ale i v příčném profilu nádrže v závislosti na hydraulických vlastnostech vodního sloupce. V přítokových zónách rovněž dochází k nejmasovějšímu rozvoji řas a sinic, jejichž biomasa postupně sedimentuje z vodního sloupce. Pokud se tak děje ještě v zóně úplného míchání vodního sloupce, zpravidla nedochází ke kumulaci sestonu na dně, ale k jeho rychlému rozkladu. V případě, kdy míchaná část vodního sloupce již nedosahuje ke dnu, dochází ke vzniku lokálních bezkyslíkatých zón, k nedostatečnému rozkladu sedimentovaných částic a k ukládání nestabilizovaného, živinami bohatého sedimentu, schopného efektivně uvolňovat živiny zpět do vodního sloupce [1]. Zóny dna těchto částí nádrže se tak často mění ve smyslu dostupnosti kyslíku (O_2) a případně dusičnanů (NO_3^-), které mají zásadní vliv na metabolismus bakterií a určují chování sedimentu.

S rostoucí hloubkou nádrže klesá vliv sedimentu jako zdroje živin k rozvoji fytoplanktonu ve vodním sloupci, neboť P uvolňovaný ze sedimentu zůstává v hypolimnetické části vodního sloupce, tedy pod produkční zónou fytoplanktonu. Tyto přítokové části nádrže na rozhraní míchaného/nemíchaného vodního sloupce jsou tak nejdynamičtější a mají největší vliv na trofii celé nádrže.

Sedimenty obsahují nejen částice, ale také pórovou vodu, která funguje jako transportní spojovatel mezi sedimenty a vodou nad sedimenty. Prostřednictvím ní se do sedimentu dostávají z vodního sloupce látky, které jsou zde v nízkých koncentracích a jsou spotřebovávány (zejména rozpuštěný O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-}). Naopak ze sedimentu jsou transportovány látky, které se vlivem chemických a mikrobiálních procesů na částicích rozpouštějí do pórové vody (např. P, NH_4^+ , CO_2 a další).

Rozpuštěné látky v pórové vodě, včetně P, se dostávají ze sedimentu do vody v nádrži buď přímou difúzí, nebo rychleji díky rozrušování celého sedimentu bioturbací bezobratlých živočichů (např. larvy pakomárů) a ryb, produkcí a následným vybubláním plynů nebo resuspenzí sedimentu díky pohybům vody [2]. Biogeochemické změny částic pak závisejí na parametrech, jako je teplota, která dále ovlivňuje rychlosti chemických a zvláště mikrobiálních aktivit, dostupnost tzv. akceptorů elektronů O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} a následně oxidačně-redukční potenciál (Eh) a pH, formy organických látek, a dále pak sorpčně desorpční rovnováhy. Akceptory elektronů jsou důležité pro proces oxidace organických sloučenin bakteriemi. Pokud je sediment anoxický a jsou vyčerpány výše zmíněné akceptory (zejména O_2 a NO_3^-), dochází k redukci sloučenin Mn^{IV} na Mn^{II} a zejména více zastoupeného Fe^{III} na Fe^{II} , které se tak rozpouštějí do pórové vody. Fe^{III} sloučeniny a zejména jeho (hydr)oxidy jsou hlavním vazebným partnerem pro P, proto dochází k současnému rozpouštění P do pórové vody. Pokud obsahuje pórová voda vyšší koncentrace rozpuštěného Fe, můžeme s jistotou říci, že dochází k redukčnímu rozpouštění Fe (hydr)oxidů a současně k přeměně P z pevné formy do rozpuštěné a zpřístupnění tohoto P pro přechod do vodního sloupce. Sedimenty s vysokými koncentracemi P v pórové vodě mají tak vysoký eutrofičtí potenciál.

V tomto příspěvku bude ukázán způsob zjištění potenciálního vlivu sedimentu z přítokové části nádrže Vranov na kvalitu vody v nádrži za přítomnosti či nepřítomnosti kyslíku, dostupnosti NO_3^- a vysvětlen mechanismus uvolňování P ze sedimentu.



Obr. 1. Inkubační box umožňující paralelní inkubaci vzorků sedimentů (kóry s neporušeným vertikálním profilem) ke sledování vlivu složení vody nad sedimentem (koncentrace O_2 , NO_3^-); systém obsahuje zásobník vody, který zvyšuje objem vody nad sedimentem zapojený do cirkulujícího oběhu zajišťovaný peristaltickými pumpami, systém míchání vody nad sedimentem (míchací vrtule s jednotnou rychlostí míchání) a box umožňující simulaci bezkyslíkatých podmínek (plexisklová komora s průtokem čistého plynného N_2)

Fig. 1. Incubation box allowing parallel incubation of sediment samples (kory with intact vertical profile) to monitor the effect of water composition over sediment (O_2 , NO_3^- concentration); the system includes a water reservoir which increases the volume of water above the sediment involved in circulating circulation provided by peristaltic pumps, a stirring system over the sediment (a stirring propeller with a uniform mixing rate) and a box allowing simulation of oxygen free conditions (a plexiglass chamber with a flow of pure N_2 gas)

MATERIÁL A METODY

Odběr sedimentů

Studovaný sediment byl odebrán na nádrži Vranov v lokalitě mezi „Farářkou“ a „M. Loučky“ 23. 8. 2016. V době a místě odběru byla koncentrace O_2 $4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v hloubce 0,5 m nade dnem. Celkem čtyři paralelní vzorky sedimentů z identické lokality byly odebrány inovovaným gravitačním odběrákem do plexisklových trubic o průměru 20 cm a výšce 40 cm. Takto odebrané vzorky umožnily zachování svrchní vrstvy sedimentu s neporušeným vertikálním profilem, který odpovídal stavu sedimentů v nádrži (vzorky z průběhu inkubace viz obr. 1). Současně byla z vodního sloupce nade dnem odebrána voda do 25 l barelů, která sloužila následně během inkubačního sledování jako zásobárna vody. Tento objem (společně s vodou nad sedimentem v odběrové trubici) odpovídal výšce vodního sloupce 1 m nad plochu sedimentu vzorků v trubicích.

Inkubace kórů a sledování změn koncentrací ve vodě nad sedimentem

Kóry sedimentů byly umístěny do inkubačního boxu temperovaného na 12°C , napojeny na systém kontinuální výměny vody mezi vodou nad sedimentem v kóru a zásobní vodou v barelu. Nad sediment byly následně umístěny míchací vrtule simulující pomalé proudění vody nad sedimentem (obr. 1). Byly simulovány tři varianty podmínek ve vodním sloupci:

- vodní sloupec bez přítomnosti rozpuštěného O_2 a NO_3^- (sediment byl umístěn v uzavřeném plexisklovém boxu, do kterého neustále proudil čistý plynný N_2 , který současně probublával také barel s vodou),
- sediment s neustálým přísunem O_2 ve vodním sloupci (otevřená trubice se sedimentem a vodou, barel navíc probubláván atmosférickým vzduchem),

- C. sediment s přísunem rozpuštěného O_2 a za zvýšené koncentrace NO_3^- (bublání jako v předešlé variantě, navíc přidán do barelu rozpuštěný $NaNO_3$, jehož přísun odpovídal celkovému přísunu NO_3^- N 4 mg·l⁻¹). Sediment byl inkubován po celkovou dobu 35 dní, během níž byl třikrát týdně odebírán vzorek vody pro sledování změn koncentrací rozpuštěných iontů a prvků.

Analýza pórové vody

Každý týden byl monitorován ve všech variantách vývoj koncentrací rozpuštěných látek v pórové vodě vertikálního profilu sedimentu. Pro vzorkování pórové vody byla použita upravená technika DET (Diffusive Equilibrium in Thin Film). Minipeeper s aktivní gelovou částí o celkové délce 9 cm byl zasunut do sedimentu a exponován zde 24 hodin. Tato málo invazivní metoda a velký průměr kórů nám umožnila vzorkování pórové vody ve stejném kóru, pouze na vždy jiném místě. Pro informace ohledně této techniky viz [3, 4].

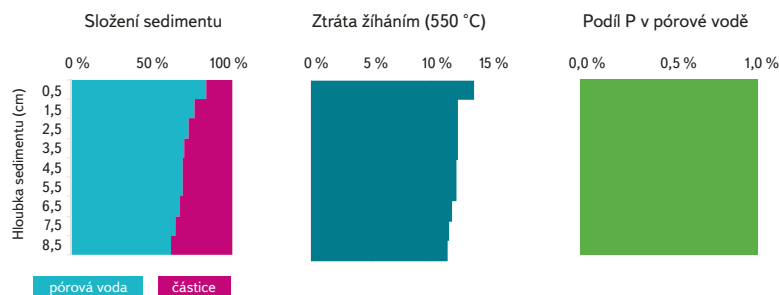
Formy P v sedimentu a sledování změn složení částic

Pro sledování změn složení částic sedimentů vyvolaných vývojem sedimentu za různých podmínek inkubace byl vzorek sedimentu analyzován pomocí frakcionace P. Jeden kór byl v době začátku inkubace (použit čtvrtý neinkubovaný replikát) rozřezán ve vertikálním profilu do vrstev o výšce 1 cm. V těchto vrstvách byl stanoven obsah (105 °C, 2 hod) a ztráta žiháním, která odpovídá obsahu organické složky v částicích sedimentu (550 °C, 2 hod). Vzorky z jednotlivých vrstev byly analyzovány pomocí frakcionace podle Jan a kol. [5], ke stanovení forem P a jeho vazebných partnerů (tabulka 1). Stejně byly rozřezány a zanalyzovány tři inkubované kóry po ukončení inkubačního sledování, ke stanovení změn složení částic způsobených různými podmínkami ve „vodním sloupci nad sedimentem“.

Tabulka 1. Označení jednotlivých extrahovaných frakcí a popis nejdůležitějších forem P, Mn, Fe a Al extrahovaných v jednotlivých extrakčních krocích

Table 1. Labeling of individual extracted fractions and description of the most important forms of P, Mn, Fe and Al extracted in individual extraction steps

Krok	Frakce	Extrahovaná forma
1.	H ₂ O	rozpuštěný a volně adsorbovaný P
2.	BD-I	nejdostupnější (hydr)oxidy Mn a Fe pro bakteriální a chemickou redukcí a P na těchto nejvíce sorpčně aktivních formách navázaný
3.	BD-II	hůře redukovatelné (hydr)oxidy Fe a Mn s navázaným P
4.	NaOH-I	amorfní a vysoce sorpčně aktivní (hydr)oxidy Al s navázaným P, organické formy P
5.	NaOH-II	krystalické (hydr)oxidy Al s navázaným P, stabilnější formy organického P
6.	HCl	apatity a CaCO ₃ s adsorbovaným P Fe ve formách sulfidů, uhličitů a křemičitů
7.	zbytek	nedostupné formy s extrakčními činidly



Obr. 2. Základní charakteristika složení studovaného sedimentu z přítokové části nádrže Vranov; vlevo – procentuálně vyjádřené hmotnostní zastoupení pórové vody a částic, uprostřed – ztráta žiháním částic při 550 °C, vpravo – procentuální vyjádření obsahu P v pórové vodě vůči celkovému obsahu P v jednotlivých vrstvách sedimentu
Fig. 2. Basic characteristics of the composition of the studied sediment from the inlet part of the Vranov reservoir; left – percentage weight of porous water and particles, middle – loss of particle annealing at 550 °C, right – percentage of content of P in pore water to total P content in individual layers of sediment

VÝSLEDKY A DISKUSE

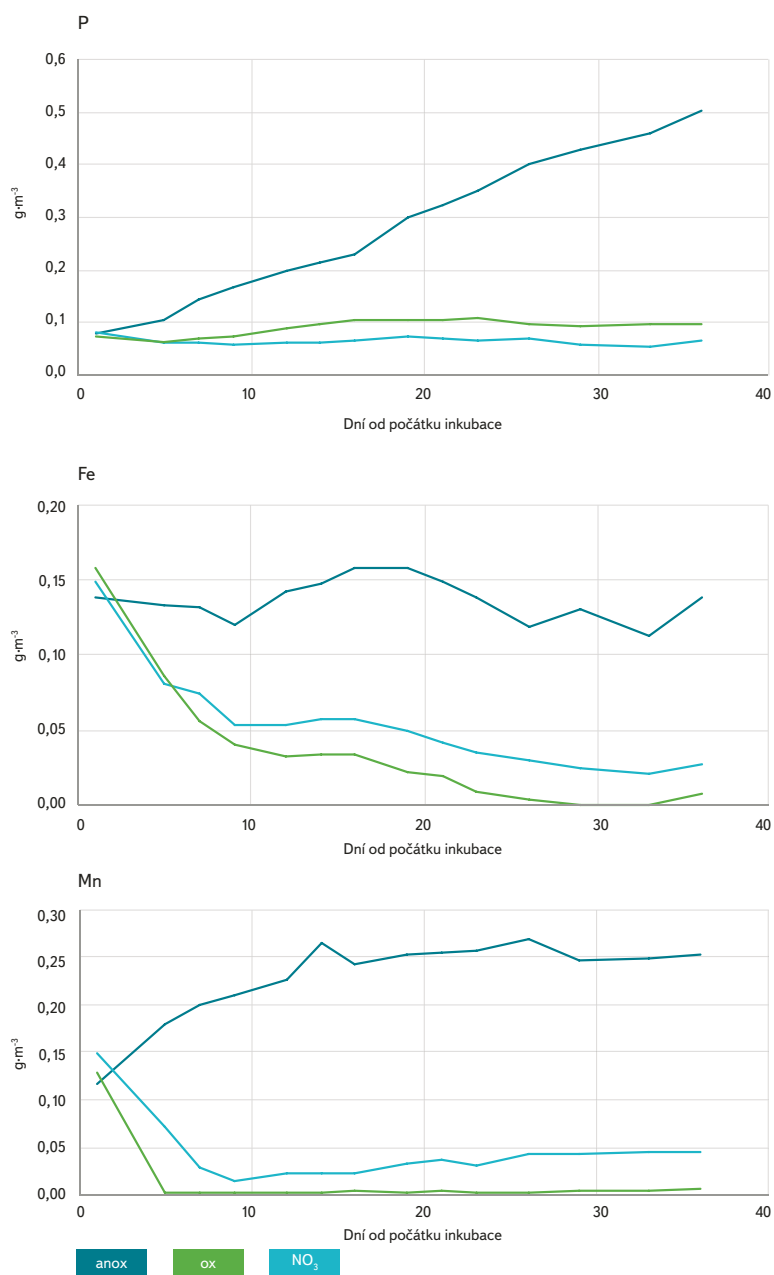
Obecné vlastnosti sedimentu

Základní parametry sedimentu před zahájením inkubací jsou vyobrazeny na obr. 2. Sediment obsahoval 86 % vody v nejsvrchnější vrstvě 0–1 cm a postupně klesal až na 57 % ve vrstvě 8–9 cm. Částice sedimentu, které tvořily zbytek sedimentu, pak obsahovaly přibližně 14 % organické složky (stanoveno jako ztráta žiháním při 550 °C) a klesaly s hloubkou sedimentu na 12 % ve spodní sledované vrstvě. Zjevně vyšší zastoupení organické složky v nejsvrchnější vrstvě je způsobeno nasedimentovanou organickou hmotou v průběhu produkční sezony fytoplanktonu. Pokud se pak zaměříme na poměr mezi obsahem P rozpuštěného v pórové vodě a celkovým obsahem P v jednotlivých vrstvách (rozpuštěný + částicový), vidíme, že pórová voda na počátku inkubace obsahovala pouze méně než 1 % z celkového množství P v sedimentu a klesala s hloubkou až na 0,5 %. Ačkoli se zdá toto procento velice nízké, hraje pórová voda významnou roli nejenom z hlediska množství P v ní, ale také jako transportní médium mezi sedimentem a vodou nad ním viz dále.

Změny koncentrací ve vodě nad sedimentem

Výsledky monitoringu vody nad sedimentem v průběhu inkubačního pokusu ukázaly výrazný vliv podmínek během inkubace (obr. 3). Zatímco sediment inkubovaný za anoxických podmínek vody nad sedimentem (anox) vykazoval kontinuální uvolňování P ze sedimentu, u obou oxických variant, jak bez přísunu NO_3^- (ox), tak i s přísunem NO_3^- (NO_3^-), k uvolňování P ze sedimentu nedocházelo. Sediment o ploše 1 m² tak v anoxii uvolnil celkem 435 mg P během 35 dní inkubace, vyjádřeno na koncentraci, zatímco počáteční stav byl 70 mg·m⁻³ P, koncový stav 505 mg·m⁻³ P, což znamená, že 1 m² sedimentu každý den obohatil 1 l vody ve vodním sloupci o výšce 1 m o 12,4 µg P. Toto anoxické uvolňování P nebylo doprovázeno uvolňováním Fe do vodního sloupce, jak je vidět na obr. 3, a koncentrace rozpuštěného Fe zůstala na stabilní nízké koncentraci. V oxických variantách došlo k dalšímu poklesu koncentrace Fe, tedy k vysrážení z vodního sloupce do částic. Redukční rozpouštění pak bylo patrné u dalšího redox labilního prvku, manganu (Mn). Z těchto výsledků se může zdát, že za uvolňování není zodpovědné rozpouštění železitých sloučenin s P, opak je však pravdou, jak potvrzují výsledky analýzy pórové vody a frakcionace.





Obr. 3. Průběh změn koncentrací P, Fe a Mn ve vodě nad sedimentem o ploše 1 m² a výšce vodního sloupce 1 m vyjádřená v jednotkách g·m⁻³

Fig. 3. The course of variations in P, Fe and Mn concentrations in water above the sediment area of 1 m² and the height of the water column 1 m, expressed in units of g·m⁻³

Analýza pórové vody

Z analýz pórových vod (obr. 4) je patrné, že na počátku inkubace (den 0) byl vysoký obsah celkového rozpuštěného P v jednotlivých vrstvách sedimentu včetně nejsvrchnější vrstvy 0–0,5 cm ($c = 3,3 \pm 0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ P}$). Tato koncentrace byla téměř 50x vyšší oproti koncentraci P ve vodním sloupci na počátku inkubace ($70 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ P}$). Díky tomuto vysokému koncentračnímu gradientu P na rozhraní sediment/voda docházelo k difuznímu transportu P pórovou vodou ven ze sedimentu. Jak je pak patrné z dalších dvou sledování po 14 a 28 dnech, vysoké množství P je stále ve svrchních vrstvách přítomno. Tento obsah P v pórové vodě je tedy výsledkem dvou procesů: i) transportem P ven ze sedimentu

(viz akumulace P ve vodním sloupci) a generováním rozpuštěného P uvnitř sedimentu díky přeměně/rozpuštění částic obsahujících P, jak bude ukázáno dále. V případě oxické varianty (ox) v průběhu inkubace docházelo k výraznému poklesu P ve vrstvě 0–3 cm a zejména nejvíce ve svrchních vrstvách pod povrchem sedimentu. Tento pokles byl ještě výraznější u inkubovaného sedimentu s vyšší koncentrací NO₃⁻ ve vodním sloupci (NO₃). Nízký obsah P tak zapříčinil, že sedimenty P neuvolňovaly.

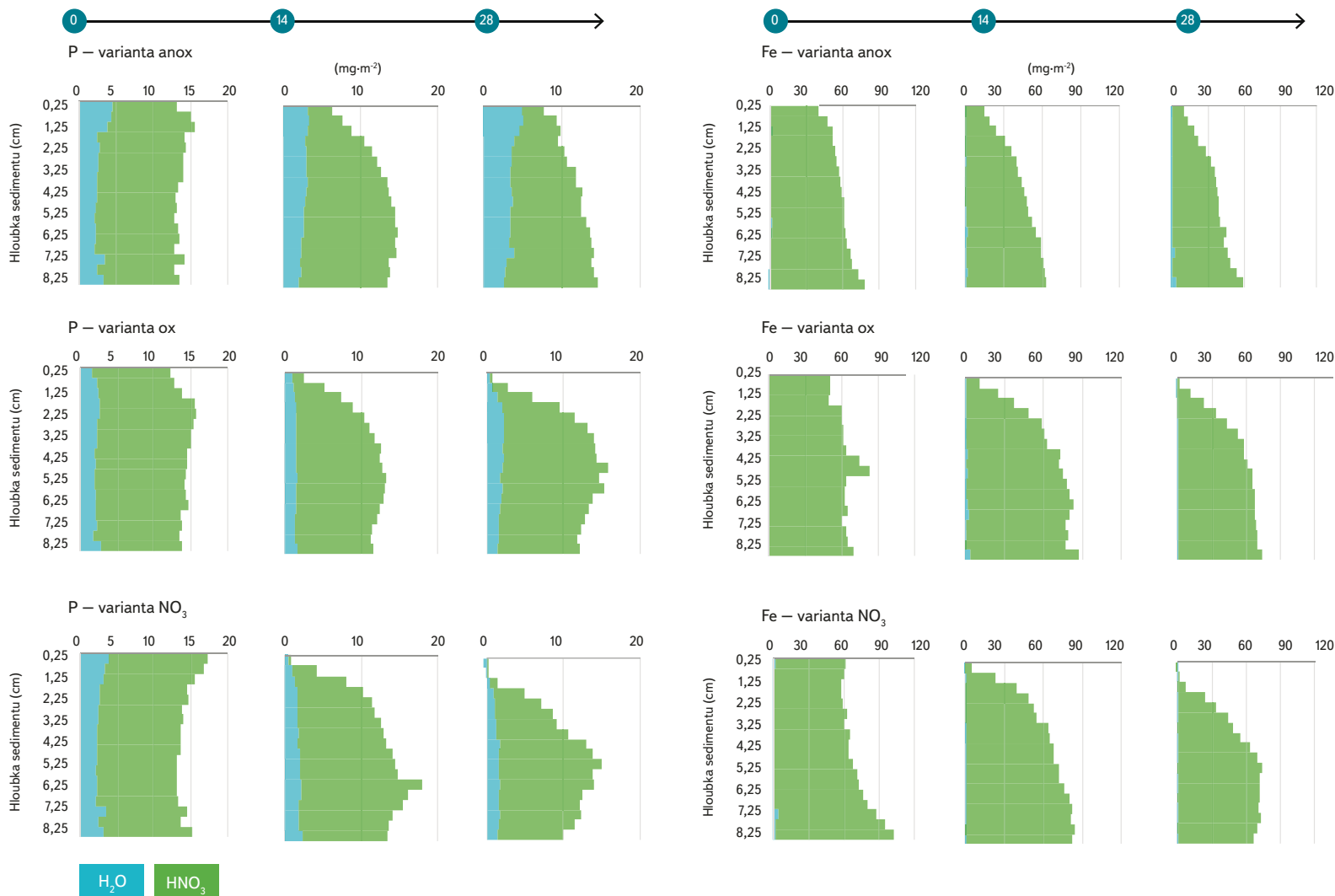
Pokud se zaměříme na profily rozpuštěného Fe v pórové vodě (obr. 4), je patrné, že mají stejný průběh, jako u P. Znamená to, že v sedimentu nedocházelo k rozpouštění železitých sloučenin s P, naopak díky přítomnosti oxické vody nade dnem docházelo k postupnému „prooxidování“ svrchní vrstvy sedimentu a ke srážení nových Fe~P sloučenin. Ke stejnému efektu docházelo, pokud byly přítomny ionty NO₃⁻ v sedimentu, které navíc pronikaly do větších hloubek sedimentu a ke srážení rozpuštěného Fe a současně P docházelo ještě efektivněji. Z průběhu koncentrací Fe na počátku inkubací a dále v anoxické variantě by ovšem mělo docházet k uvolňování Fe do anoxické vody. Tento proces však nebyl zaznamenán při monitoringu složení vody nad sedimentem a byl způsoben srážením redukované formy Fe do formy sulfidů FeS_x na povrchu sedimentu díky souběžné redukci síranů.

Obsah P v pórové vodě jednotlivých vrstev lze rozdělit do dvou částí i) H₂O frakce (modrá složka) odpovídá P, který se při přechodu do oxické vody díky disturbancím sedimentu (hydraulická resuspenze, aktivita ryb a další) není schopen srazit s rychle oxidovaným Fe pocházejícím ze stejné pórové vody a vytvořit nové částice a ii) HNO₃ frakce (oranžová část), která je s tímto rozpuštěným Fe potenciálně srazitelná v oxických podmínkách. H₂O část P pórové vody je tedy v případě resuspenze okamžitě v rozpuštěné formě dostupná pro organismy ve vodním sloupci a představuje největší riziko z celkového obsahu P v sedimentu. Pokud by došlo k resuspenzi sedimentu do hloubky 3 cm u sedimentu na počátku inkubace, uvolnilo by se v průměru 90 mg P z jednoho čtverečního metru sedimentu, z čehož 18 mg by se v případě oxické vody nebylo schopno srazit s Fe, a stalo se tak okamžitě dostupným.

Formy P v sedimentu a změny složení částic

Sediment obsahoval na počátku inkubačního pokusu v horních 9 cm celkem 35 g·m⁻² P. Celkové množství různých forem P a Fe stanovených frakcionační analýzou, stejně jako jejich procentuální zastoupení v různých vrstvách je zobrazeno na obr. 5. Průměrně 29±3 % P bylo vázáno ve vysoce redukčně labilních sloučeninách Fe a Mn (frakce BD-I), 30±3 vázáno na stabilnější a méně bakteriálně a chemicky redukovatelné sloučeniny Fe a Mn (frakce BD-II), 26±4 % P vázaného na amorfní (hydr)oxydy Al a v organických formách (frakce NaOH-I), 11±2 % ve stabilních organických formách a krystalických oxidech Al (frakce NaOH-II), 4±1 % P ve sloučeninách labilních v nízkých hodnotách pH. Fosfor je v tomto typu sedimentu převážně vázán v železitých (hydr)oxidech, jejich největší zastoupení je pak ve svrchních 3 centimetrech.

Změny, které se odehrály během sledovaného období, byly nejvýznamnější ve svrchních 3 cm sedimentu, a byly téměř výhradně způsobeny změnami množství P vázaného na redox labilní (hydr)oxydy Fe a následně Mn, který měl ovšem menší význam vzhledem k jeho malému množství v sedimentu (obr. 6). Uvolňovaný P ze sedimentu pod anoxickým vodním sloupcem byl způsoben rozpouštěním snadno dostupných (hydr)oxidů Fe, které slouží jako terminální akceptor elektronů při mikrobiálním rozkladu organických látek, a na nich vázaného P (frakce BD-I). Pokles jejich množství byl patrný zejména v nejsvrchnější vrstvě 0–1 cm (pokles P o 48 %, pokles Fe o 38 %, viz tabulka 2). Jak bylo ukázáno dříve, Fe se ze sedimentu v anoxické variantě neuvolňovalo, neboť docházelo ke srážení FeS_x díky silným anoxickým podmínkám a redukci síranů (stanoveno jako AVS – acid volatile sulfur a přepočítáno s molárním poměrem S : Fe – 1 : 1). Naopak v obou oxických variantách došlo k nabohacení P v BD-I frakcích,



Obr. 4. Analýza změn koncentrací P a Fe v pórové vodě jednotlivých inkubovaných variant sedimentů v průběhu inkubace (den 0, den 14 a den 28); jsou zde zvýrazněny nejaktivnější první 3 cm sedimentu vykazující změny v koncentracích

Fig. 4. Analysis of changes in P and Fe concentrations in the porous water of individual incubated sediment variants during incubation (day 0, day 14 and day 28); there are highlighted the most active first 3 cm of sediment exhibiting changes in concentrations

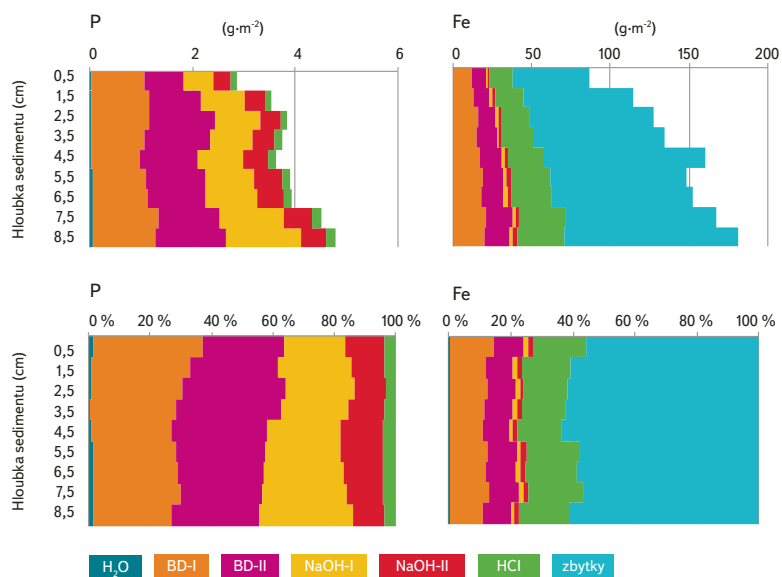
a to o desítky procent (obr. 6, tabulka 2). Tento efekt byl způsoben jednak vysrážením rozpuštěného P a Fe z pórové vody a pravděpodobně také díky přeměně původních hůře dostupných (hydr)oxidů Fe. Zatímco při dostupnosti rozpuštěného O_2 a NO_3^- docházelo k nabohacení množství P a Fe v BD-I frakci, došlo k ochuzení P a částečně Fe v hůře dostupných formách (BD-II). Tento fakt byl zapříčiněn buď oxidací a uvolněním organických látek nasorbovaných na povrchu železitých (hydr)oxidů nebo oxidací redukováných Fe^{II} iontů taktéž na povrchích těchto sloučenin. Oba mechanismy v sedimentech znepřístupňují bakteriím přenášet elektrony na Fe^{III} (hydr)oxidy [6, 7]. V BD-II frakci jsou navíc extrahovány krystalické (hydr)oxidy Fe, které mají nižší sorpční schopnosti pro P. Tyto minerály tak zůstaly beze změny, což naznačují zvýšené molární poměry Fe/P v této frakci v obou oxických variantách (tabulka 2).

Potencionální význam P ze sedimentu pro přítokovou část nádrže

Přes veškerou snahu se při inkubaci přiblížit podmínkám v nádrži, včetně použití nejlepších dostupných postupů, bude vždy obtížné extrapolovat výsledky do většího měřítka. I přesto se níže pokusíme o vyjádření vztahu mezi naměřenými výsledky a situací v nádrži.

Na základě předchozího monitoringu lze předpokládat:

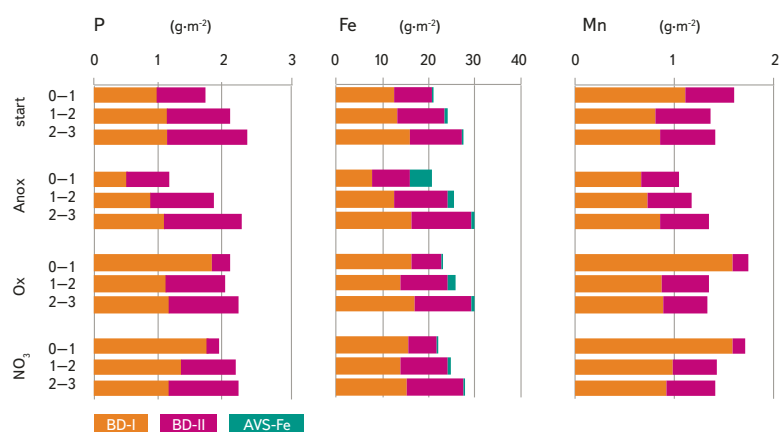
- Při ploše sedimentů s oxicko-anoxickým režimem $200\,000\,m^2$, průměrnou hloubkou této části nádrže 1,5 m je objem vody nad plochou: $300\,000\,m^3$, pak, při koncentraci rozpuštěného P $0,05\,mg\cdot l^{-1}$ je ve stanoveném objemu obsaženo $15\,000\,g$ P.
- Při uvolňování $12,4\,mg\cdot m^{-2}\cdot d^{-1}$ je denně do definovaného objemu uvolněno $2\,500\,g$ P, tj. 17 % dostupného P ve vodním sloupci.



Obr. 5. Obsah jednotlivých forem P a Fe a jejich procentuálního zastoupení v sedimentu stanovených pomocí frakcionační analýzy

Fig. 5. Content of individual P and Fe forms and their percentages in sediment determined by fractionation analysis

— Ve svrchní vrstvě 0–3 cm sedimentu, za anoxických podmínek, je obsaženo 20 mg·m⁻² rozpuštěného a nesrazitelného P (H₂O frakce). Při uvažované ploše 200 000 m² se toto množství rovná 12 000 g P. Toto množství představuje 80 % dostupného P přítomného ve vodním sloupci nad danou lokalitou. Při potencionální resuspenzi sedimentu by se tedy uvolnilo obrovské množství okamžitě dostupného P.



Obr. 6. Obsah P, Fe a Mn ve svrchních 3 cm sedimentu extrahovaných ve frakcích BD-I a BD-II před inkubací (varianta start) a po inkubacích jednotlivých variant (varianta anox, ox a NO₃); AVS-Fe bylo stanoveno jako sulfidická síra přepočítána na Fe v molárním poměru 1 : 1

Fig. 6. P, Fe and Mn content in the upper 3 cm sediment extracted in BD-I and BD-II fractions prior to incubation (start option) and after incubation of individual variants (anox, ox and NO₃ variant); AVS-Fe was determined as sulphide sulfur converted to Fe in a molar ratio of 1 : 1

— Za přítomnosti kyslíku a současně NO₃⁻ ve vodním sloupci (varianta NO₃) je obsah tohoto nejrizikovějšího P ve vrstvě 0–3 cm pouze 3 mg·m⁻² P. V definované ploše je toto množství rovno 1 800 g P, tj. 15 % dostupného P ve vodním sloupci. Sedimenty v takovémto stavu jsou při resuspenzi daleko méně problematické.

Tabulka 2. Procentuální změny P a Fe během inkubace v BD-I a BD-II frakcích vůči hodnotám před počátkem inkubací a molární poměry Fe/P v jednotlivých frakcích a vrstvách sedimentů
Table 2. Percent changes of P and Fe during incubation in BD-I and BD-II fractions relative to pre-incubation and molar Fe/P ratios in individual fractions and sediment layers

	Hloubka (cm)	Změna obsahu látek ve frakcích po inkubacích (%)				Molární poměry	
		P		Fe		Fe/P	
		BD-I	BD-II	BD-I	BD-II	BD-I	BD-II
start	0–1					7	6
	1–2					7	6
	2–3					8	5
Anox	0–1	-48	-12	-38	0	8	7
	1–2	-23	1	-6	13	8	6
	2–3	-4	-2	2	16	8	6
Ox	0–1	83	-64	30	-21	5	14
	1–2	0	-8	3	2	7	6
	2–3	2	-14	5	10	8	6
NO ₃	0–1	75	-74	25	-27	5	18
	1–2	21	-16	3	1	6	7
	2–3	3	-12	-6	11	7	6

ZÁVĚR

Sedimenty z přítokových částí nádrží mají velký vliv na trofický stav nádrží vzhledem k jejich blízkému kontaktu s epilimnetickou vodou. Uvolňovaný P ze sedimentů tak snadno přechází do produkční zóny fytoplanktonu ve vodním sloupci a zvyšuje dostupnost živin i v hlubších již stratifikovaných částech nádrže. Sediment z nádrže Vranov je značně závislý na dostupnosti rozpuštěného O_2 a také NO_3^- , které zabraňují při jejich dostupnosti uvolňování P ze sedimentů. V případě jejich nedostatku jsou využívány (hydr)oxidy Mn a zejména pak Fe při mikrobiální mineralizaci nasedimentovaného organického materiálu. Rozpouštění těchto (hydr)oxidů s naborbovaným P pak vede k uvolňování velkého množství P ze sedimentu. Rychlost uvolňování P za anoxických podmínek odpovídala 12,4 mg P na m^2 za den. Toto množství tak výrazně přispívá k dostupnosti živin v nádrži. Za přítomnosti rozpuštěného O_2 a/nebo NO_3^- jsou naopak tyto (hydr)oxidy schopné P zadržovat a kumulovat se v horních vrstvách sedimentu. Toto zadržení však není trvalé a při změně nestabilních oxidických podmínek ve vodě nad sedimentem nebo překrytí novým organickým materiálem může docházet k jejich uvolnění. Fosfor obsažený v pórové vodě se také stane rychle dostupným pro vodní sloupec, pokud dojde k narušení povrchu sedimentu ať již zvýšenými průtoky a resuspenzí, či narušením způsobeným aktivitou ryb.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory Technologické Agentury České Republiky (projekt č. TA04021342) a MŠMT (projekt č. LM2015075 a EF16_013/0001782 – SoWa Ecosystems Research).

Příspěvek byl publikován ve sborníku konference Vodní nádrže 2017, ISBN 978-80-905368-5-2.

Literatura

- [1] KOSOUR, D., DURAS, J. a HANÁK, R. VN Vranov – situace a možnosti řešení jakosti vody. In: Kosour, Dušan et al., ed. Vodní nádrže 2015: 6.–7. října 2015, Brno, Česká republika. Brno: Povodí Moravy, s. p., 2015. ISBN 978-80-260-8726-7.
- [2] WETZEL, R.G. Limnology: lake and river ecosystems, 3rd ed. Academia Press, San Diego, 2001.
- [3] BOROVEC, J., JAN, J. a JAROLÍMOVÁ, Z. Využití gelových minipeperů při sledování složení pórové vody v sedimentech. Zborník prednášok z V. konferencie s medzinárodnou účasťou Sedimenty vodných tokov a nádrží, 2009. ISBN 978-80-89062-61-4.
- [4] JAN, J., BOROVEC, J. a HUBÁČEK, T. Co umíme říci o sedimentech, aneb hodnocení sedimentů v nádržích ve vztahu k eutrofizaci. In: Kosour, Dušan et al., ed. Vodní nádrže 2015: 6.–7. října 2015, Brno, Česká republika. Brno: Povodí Moravy, s. p., 2015. ISBN 978-80-260-8726-7.
- [5] JAN, J., BOROVEC, J., KOPÁČEK, J., and HEJZLAR, J. Assessment of phosphorus associated with Fe and Al (hydr)oxides in sediments and soils. 2015. J Soils Sediments 15: 1620–1629.
- [6] RODEN, E.E. and URRUTIA, M.M. Ferrous iron removal promotes microbial reduction of crystalline iron (III) oxides. 1999. Environ Sci Technol. 33: 1847–1853.
- [7] EUSTERHUES, K., HÄDRICH, A., and NEIDHARDT, J., et al. Reduction of ferrihydrite with adsorbed and coprecipitated organic matter: Microbial reduction by *Geobacter bremensis* vs. abiotic reduction by Na-dithionite. 2014. Biogeosciences 11: 4953–4966.

Autoři

Mgr. Jiří Jan, Ph.D.

✉ jiri.jan@bc.cas.cz

RNDr. Jakub Borovec, Ph.D.

✉ jakub.borovec@bc.cas.cz

MSc. Daniel Petráš

✉ daniel.petras@bc.cas.cz

MSc. Nana Osafo

✉ nana.osafo@bc.cas.cz

Ing. Iva Tomková

✉ iva.tomkova@bc.cas.cz

Ing. Tomáš Hubáček, Ph.D.

✉ tomas.hubacek@bc.cas.cz

Biologické centrum AV ČR, v. v. i., Výzkumná infrastruktura SoWa

Příspěvek prošel lektorským řízením.

THE IMPACT OF OXYGEN AND NITRATES AVAILABILITY ON PHOSPHORUS CYCLE IN SEDIMENTS – AN EXAMPLE OF THE VRANOV RESERVOIR

JAN, J.; BOROVEC, J.; PETRAS, D.; OSAFO, N.; TOMKOVA, I.; HUBACEK, T.

Biology Centre CAS, SoWa Research Infrastructure

Keywords: sediment – oxygen – phosphorus – iron – eutrophication

This study focus on phosphorus (P) release from sediment of inflow part of Vranov reservoir under different availability of terminal electron acceptors, mainly dissolved O_2 and NO_3^- . The inflow parts of eutrophic reservoirs typically exhibit exacerbated rates of primary production, with concomitant increase in organic matter sedimentation. Its microbial remineralization leads to the consumption of electron acceptors, shifting their availability depending on water column mixing. To understand the cycling of P in sediments, sediment cores were incubated for five weeks in three parallel variations that simulated: i) anoxia with depleted NO_3^- ; ii) O_2 saturated water column and iii) O_2 saturated water column in the presence of high concentrations of NO_3^- . Evaluating the release of P and the impact of Iron (Fe) and its metabolism in sediment under the different conditions, water above the sediments was monitored, porewater composition and different P fractions in the sediment were analysed.