

# Różne oblicza fosforanów

Joanna Kurek

Spośród wielu powszechnie występujących pierwiastków, takich jak: tlen, węgiel, wodór, siarka, krzem, magnez, cynk, żelazo, na uwagę zasługuje też fosfor stanowiący 0,11% skorupy ziemskiej i zajmujący trzynaste miejsce pod względem rozpowszechnienia. Występuje on zarówno w związkach nieorganicznych, jak i organicznych, stanowiąc ważnych składnik żywych organizmów.

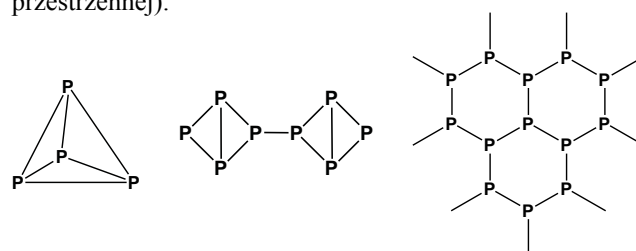
Fosforany znajdują się m.in. w białku roślinnym i zwierzęcym, we krwi, w substancji nerwowej i mózgowej, należąc do jednych z podstawowych jonów wewnątrzkomórkowych. Biorą udział w utrzymaniu równowagi kwasowo-zasadowej, w metabolizmie węglowodanów, białek i tłuszczów, w procesach magazynowania i przekazywania energii (ATP i ADP) oraz są składnikiem kwasów nukleinowych.

Organizm człowieka zawiera ok. 600 g fosforu w postaci związków nieorganicznych, z czego 85% zgromadzone jest w kościach, w postaci apatytu węglanowego  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oraz apatytu hydroksylowego  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Nie ulega zatem wątpliwości, że związki fosforu są niezbędne dla funkcjonowania żywych organizmów. Jednak wśród różnych połączeń tego pierwiastka znajdują się także substancje o szkodliwym działaniu. Celem tego artykułu jest przegląd różnych związków fosforu, ze szczególnym uwzględnieniem fosforanów.

## Fosfor jako pierwiastek i składnik związków nieorganicznych

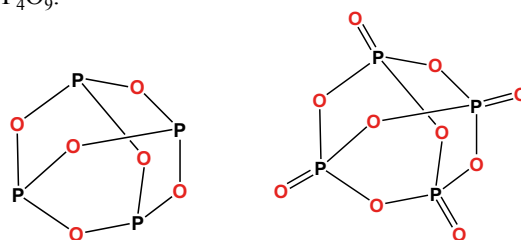
Fosfor, w postaci *fosforu białego*, otrzymuje się z naturalnie występującego ortofosforanu(V) wapnia. Ta bardzo reaktywna odmiana alotropowa fosforu składa się z tetraedrycznych cząsteczek  $\text{P}_4$ . W temperaturze pokojowej na powierzchni fosforu odbywa się powolne utlenianie, a efektem towarzyszącym temu zjawisku jest chemilumi-

nescencja – **fosforescencja**, którą można zaobserwować w ciemności. Znacznie mniej reaktywne są inne odmiany alotropowe: *fosfor czerwony* i *fosfor czarny* (Rysunek 1.) oraz *fosfor fioletowy* (o skomplikowanej strukturze sieci przestrzennej).



Rysunek 1. Struktury odmian alotropowych fosforu: białego, czerwonego i czarnego.

W wyniku spalania fosforu przy niepełnym dostępie tlenu powstaje tlenek fosforu(III)  $\text{P}_2\text{O}_3$ , a przy pełnym dostępie tlenu tlenek fosforu(V)  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Warto wiedzieć, że wzory te oddają tylko elementarną stechiometrię tych połączeń, których rzeczywiste wzory strukturalne podaje rys. 2. Poza tym znane są inne tlenki fosforu:  $\text{P}_4\text{O}_7$ ,  $\text{P}_4\text{O}_8$ ,  $(\text{PO}_2)_n$  i  $\text{P}_4\text{O}_9$ .



Rysunek 2. Struktura przestrzenna cząsteczek:  $\text{P}_4\text{O}_6$  i  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

Fosfor tworzy też szereg kwasów tlenowych, w których występuje na I, III, IV i V formalnym stopniu utlenienia. Najbardziej znany jest trójprotonowy kwas ortofosforowy  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Warto zwrócić uwagę, że wśród tlenowych kwasów fosforu są i takie, których sumaryczny wzór nie pozostaje w zgodzie z liczbą możliwych do dysocjacji jonów wodorowych,

przykładem jest  $\text{H}_3\text{PO}_2$  – w którego cząsteczce dwa (niedysocjujące) atomy wodoru są połączone bezpośrednio z mającym bardzo zbliżoną elektroujemność atomem fosforu, a tylko jeden poprzez silnie elektroujemny atom tlenu, dzięki czemu możliwe jest odszczepienie jonu  $\text{H}^+$ .

Ważną cechą kwasu ortofosforowego jest jego zdolność do kondensacji z wytworzeniem liniowych i cyklicznych kwasów polifosforowych i ich soli. Tabela 1 pokazuje wybrane tlenowe kwasy fosforu.

Naturalnie występującymi minerałami fosforu są *apatyty*, które stanowią składnik skał osadowych *fosforytów*, a jednym z ich przedstawicieli jest *apatyt fluorowy*  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ . Największe złoża fosforytów zlokalizowane są na Florydzie i w Afryce Północnej. Można wymienić około 60 minerałów fosforanowych, zawierających w swoim składzie także jony magnezu, litu, glinu, żelaza, manganu i innych pierwiastków.

### Fosforany w organizmie człowieka

Zawartość fosforu w ludzkim ciele, przeliczona na  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , wynosi 1,6% masy ciała. Kości złożone są w 60% z ortofosforanu(V) wapnia i ortofosforanu(V) magnezu. We krwi około 70% fosforu wchodzi w skład związków organicznych, a resztę stanowią jego związki nieorganiczne – jony  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i  $\text{HPO}_4^{2-}$ , niezbędne do budowy kości. Głównym mechanizmem regulacji stężenia fosforanów jest ich wydzielanie z krwi, a następnie wydalenie wraz z moczem.

Trzy grupy hydroksylowe kwasu ortofosforowego stwarzają, w odpowiednich warunkach, możliwość jego reakcji z alkoholami, czego efektem mogą być estry mono-, di- lub trialkilowe. Estry te, występujące m.in. w rdzeniu kręgowym i mózgu, mają duże znaczenie biologiczne – wchodzi w skład kwasów nukleinowych (RNA i DNA), pełnią funkcje „akumulatorów energii”, a także zaangażowane są w metabolizm *fosfolipidów*, które są estrami alkoholi z kwasem ortofosforowym i kwasami tłuszczowymi. Do fosfolipidów zalicza się *glicerofosfolipidy* (Rys. 3) i *sfignofosfolipidy* (*sfignomieliny*) (Rys. 4).

Sfignomieliny to estry kwasu ortofosforowego i *N*-acylowych pochodnych hydroksyloamin (grupa **R** na Rys. 4).

Tabela 1. Wzory sumaryczne i strukturalne wybranych tlenowych kwasów fosforu

wzór sumaryczny kwasu	Nazwa kwasu	Wzór strukturalny
$\text{H}_3\text{PO}_2$	Kwas podfosforowy(III)	
$\text{H}_3\text{PO}_3$	Kwas ortofosforowy(III) (typowa jest forma o dwóch zdolnych do dysocjacji protonach)	
$\text{H}_3\text{PO}_4$	Kwas ortofosforowy(V)	
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	Kwas podfosforowy(V)	
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Kwas pirofosforowy(V)	
$\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$	Kwas metatrójfosforowy(V)	

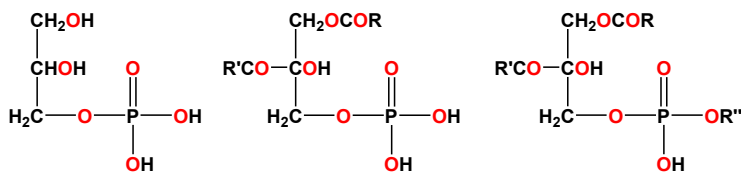
Związki te są ważnymi składnikami komórek nerwowych – tworzą *mielinę*, zewnętrzną osłonkę włókien nerwowych białej substancji mózgu.

Grupy fosforanowe są też bardzo ważnymi składnikami kwasu rybonukleinowego RNA (o powtarzających się jednostkach fosforanowych i rybozy) i deoksyrybonukleinowego DNA (o powtarzających się jednostkach fosforanowych i deoksyrybozy) (Rys. 5).

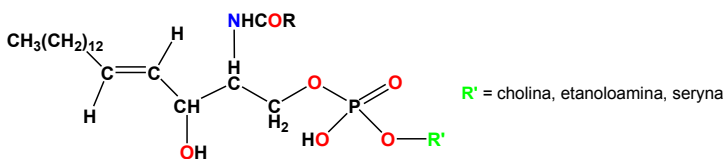


Apatyt jest surowcem do produkcji nawozów fosforowych

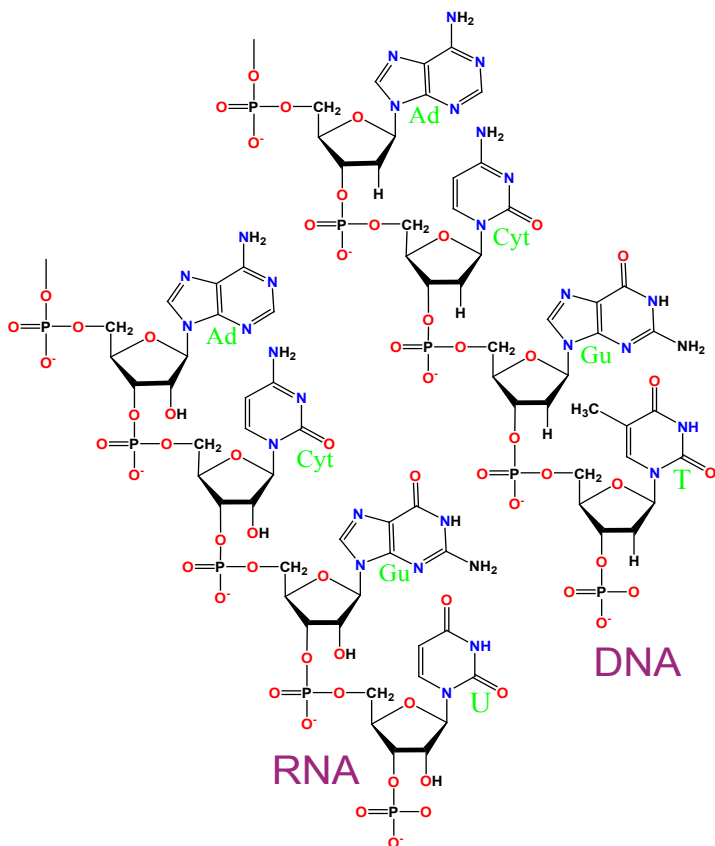




Rysunek 3. Przykładowe glicerofosfolipidy.



Rysunek 4. Ogólny wzór sfingomielinu.



Rysunek 5. Struktura RNA i DNA (jednej nici), (Ad – adenina, Cyt – cytozyna, Gu – guanina, U – uracyl, T – tymina).

## Objawy niedoboru i nadmiaru fosforu, czyli hipofosfatemia i hiperfosfatemia

**Hipofosfatemia** jest schorzeniem, w którym następuje zmniejszenie stężenia fosforanów w surowicy krwi poniżej 2,5 mg/dl (0,8 mmol/L). Rozróżnia się też tzw. postać ciężką hipofosfatemii, kiedy stężenie fosforanów jest niższe od 1 mg/dl (0,32 mmol/L). W typowych warunkach zjawisko to występuje rzadko, gdyż fosforany są szeroko dostępne w pokarmach i łatwo wchłaniane w jelicie cienkim.

Do niedoboru jonów fosforanowych w organizmie dochodzi w stanach niedożywienia lub zaburzeniach wchłania-

nia (np. alkoholizmie, przewlekłych biegunkach, wymiotach oraz w przypadku deficytu witaminy D) lub ma to miejsce, gdy następuje wzmożone wydalanie fosforanów z moczem (najczęściej przy nadczynności przytarczyc). Następujący niedobór fosforu w organizmie upośledza wiele procesów fizjologicznych, w tym tak ważne jak kurczliwość mięśni, transport przez błony biologiczne, działanie układu nerwego czy przebieg reakcji enzymatycznych.

Fosforany mogą być w takich przypadkach stosowane doustnie, zapobiegawczo i/lub leczniczo w stanach osteomalacji, krzywicy, osteoporozy, hiperkalciurii (zwiększonego wydalania wapnia z moczem) oraz przy zapobieganiu kamicy wapniowej. Jeśli fosforany podawane są doustnie, to ok. 65% wchłania się w przewodzie pokarmowym, głównie w górnej części jelita cienkiego w wyniku transportu aktywnego.

**Hiperfosfatemia** najczęściej diagnozowana jest przy niewydolności nerek, ale może też powstać na skutek przepływu jonów fosforanowych z wnętrza komórek do płynu pozakomórkowego oraz w związku z nadmierną podażą fosforanów. Klinicznym przejawem hiperfosfatemii jest tworzenie przez fosforany nierozpuszczalnych kompleksów z jonami wapniowymi. W przypadku przewlekłym fosforan wapnia może odkładać się w organach takich jak skóra, naczynia krwionośne, spojówki i mięsień sercowy.

Zwiększone stężenie fosforanów może także spowodować wystąpienie chorób kości (co może prowadzić do osteoporozy), zwapnienie naczyń oraz choroby sercowo-naczyniowe. Do długotrwałych skutków nadmiernego spożycia fosforanów należą też otyłość i problemy z układem krążenia, takie jak nadciśnienie tętnicze. Ponadto, częste spożycie fosforanów może powodować pojawienie się zwiększonej ilości związków fosforu w moczu, co zwiększa ryzyko kamicy nerkowej oraz infekcji dróg moczowych.

U dzieci nadmiar fosforanów może wywoływać nadpobudliwość. Trzeba jednak podkreślić, że największe ryzyko przedawkowania fosforanów występuje u osób spożywających leki je zawierające. Dzienna dawka ok. 4000 mg (130 mmol), o ile nie jest skoncentrowana w ciągu kilku godzin, wywołuje jedynie nieznaczne podwyższenie stężenia tych jonów we krwi, podana jednorazowo może wywołać przejściową hiperfosfatemii.

## Fosforany w żywności

Chociaż nie istnieje dieta pozbawiona fosforanów, nie ma potrzeby ograniczania spożywania różnych produktów, przede wszystkim mięsa i ryb, warto natomiast unikać żywności wysoko przetworzonej.

Niezależnie od ich naturalnej zawartości, fosforany są także dodatkami do żywności w postaci różnego rodzaju soli pod następującymi skrótami: E 338 – kwas fosforowy, E 339 – fosforany sodu, E 340 – fosforany potasu, E 341 – fosforany wapnia, E 343 – fosforany magnezu, E 450 – difosforany, E 451 – trifosforany, E 452 – polifosforany. Ich zawartość w żywności jest regulowana przez przepisy Unii Europejskiej.

Dodatki te stosowane są w różnych celach: jako stabilizatory, emulgatory, regulatory kwasowości oraz



Produkty żywnościowe zawierające fosfor

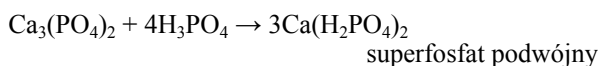
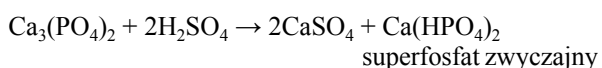
przeciwutleniacze i środki przeciw drobnoustrojom, przedłużające termin przydatności żywności do spożycia, ale także po to by, związać wodę podczas obróbki termicznej, co powoduje zwiększenie wagi końcowej produktu. W konsekwencji dodatki fosforanów zawierają produkty mięsne (szynki i kielbasy są wtedy bardziej soczyste i kruche, E450-452), produkty mleczne z mleka zagęszczonego, różnego rodzaju proszki: mleczne, do pieczenia, zabielače do kawy, lody, galaretki, dżemy, desery w proszku, mrożone filety ryb morskich, serki topione, ciasta, pieczywo, płatki zbożowych oraz napoje typu cola.

Kwas ortofosforowy, dodawany do napojów typu cola, gazowanych oraz energetycznych dla osób uprawiających sport, przy nadmiernym ich spożyciu wywołuje zjawisko erozji szkliwa zębowego (zachodzi ono też pod wpływem innych kwasów zawartych obecnie w napojach i pokarmach) czego wynikiem jest powolny jego zanik i wrażliwość zębów na różne czynniki.

## Fosforany jako nawozy

Dla prawidłowego wzrostu roślin obecność fosforanów w glebie jest konieczna, gdyż naturalnie występuje w niej tylko około 0,02% fosforu w przeliczeniu na  $P_4O_{10}$ . W celu uzyskania fosforu do wytworzenia nawozów rolniczych wykorzystywane są nieorganiczne minerały. Nawozy takie usprawniają wzrost roślin, podziały komórkowe w nich zachodzące oraz fotosyntezę.

Szerokie zastosowanie jako nawozy fosforowe mają pierwszo- i drugorzędowe ortofosforany(V) wapnia: **precypitat**  $CaHPO_4$ , **superfosfat zwyczajny**  $[2CaSO_4 + Ca(HPO_4)_2]$  oraz **superfosfat podwójny**  $3Ca(H_2PO_4)_2$ , otrzymywane zgodnie z następującymi równaniami reakcji:



Wodoroortofosforan(V) wapnia  $CaHPO_4$  jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, jednak pomimo tego jest dobrze przyswajany przez rośliny, gdyż w glebie ulega powolnemu

rozpuszczaniu pod wpływem soków zawartych w korzeniach roślin (szczególnie w glebach tropikalnych). W superfosfacie podwójnym równowazna zawartość tlenu fosforu(V) wynosi do 50%, a w superfosfacie zwyczajnym jest go znacznie mniej. Ważnym składnikiem mieszanek nawozów sztucznych jest także wodorofosforan(V) amonu  $(NH_4)_2HPO_4$ .

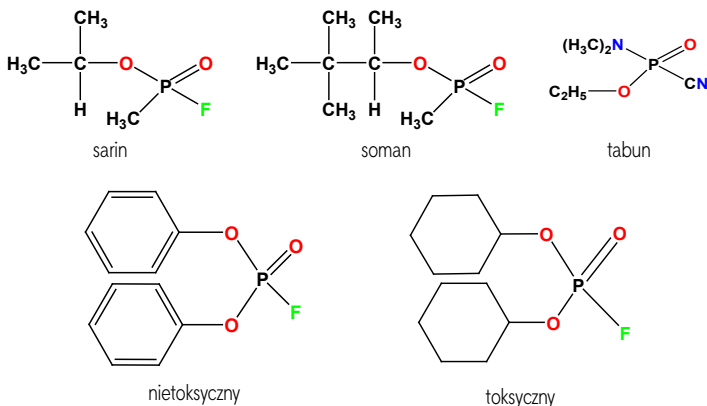
## Fosforany w produktach przemysłowych

Fosforany w różnej formie, najczęściej jako polimetafosforany, były stosowane w produktach konsumenckich takich jak pasty do zębów, składniki farb oraz detergenty do prania i mycia naczyń. W detergentach do zmywarek fosforany pełniły kilka funkcji: wiązały jony wapnia i magnezu, przez co zmiękczały wodę zapobiegając wytworzeniu się kamienia w urządzeniu, ponadto powodowały „zawieszenie” w nich innych cząsteczek, przez co pomagały w usuwaniu brudu z naczyń. Z tych samych względów użyteczne były jako główny dodatek do proszków do prania.

Polimetafosforany mają zdolność do tworzenia silnych kompleksów z jonami wapnia, przez co w proszkach do prania stanowiły nawet do 30% ich masy. Jednak nadmierne stosowanie tych związków doprowadziło do skażenia wód fosforanami, ponieważ większość oczyszczalni nie jest w stanie kompletnie usunąć fosforanów ze ścieków. Jak się okazało, nie było to obojętne dla organizmów wodnych, bowiem fosforany, działając jak nawóz, spowodowały nadmierny wzrost roślinności, tak zwany proces *eutrofizacji*, a w konsekwencji zaburzenie równowagi biologicznej w tych zbiornikach wodnych. Obecnie zarówno w USA jak i krajach Unii Europejskiej stosowanie fosforanów w tym celu jest zabronione.

## Trujące estry kwasu ortofosforowego

Poza bardzo ważnymi funkcjami, które pełnią związki fosforu w organizmach żywych, trzeba też podkreślić silnie toksyczny charakter niektórych organicznych związków tego pierwiastka, do których należą gazy bojowe: sarin  $C_4H_{10}FO_2P$ , soman  $C_7H_{16}FO_2P$  i tabun  $C_5H_{11}N_2O_2P$  (Rys. 6).

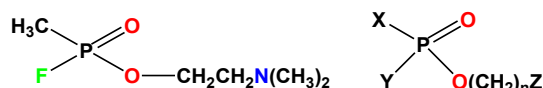


Rysunek 6. Gazy bojowe: sarin, soman, tabun oraz inne pochodne estrów.

W latach siedemdziesiątych XX wieku miał miejsce intensywny rozwój chemii fosforoorganicznej, w wyniku czego dokonano syntez wielu różnorodnych związków z tej grupy. Część z tych nowych związków okazała się również wysoce toksyczna, jak np. metylofluorofosfory-

locholina lub grupa estrów fosforowych określanymi mianem „gazów V” (Rys. 7).

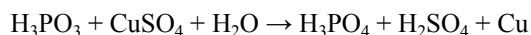
Doprowadziło to do międzynarodowego porozumienia o zaprzestaniu ich produkcji, składowaniu czy stosowaniu jako chemicznych środków bojowych. Niestety część z różnorodnych związków fosforoorganicznych pozostaje składnikami pestycydów, przez co dochodzi do niekorzystnego wzrostu zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Ciekawym jest to, że gdy grupy alkilowe w cząsteczkach estrów kwasu fosforowego zostaną zastąpione aryłowymi (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), to odpowiednie estry nie są toksyczne, co ilustruje jeden z przykładowych związków na Rysunku 7.



Rysunek 7. Metylofluorofosforylocholina i wzór ogólny „gazów grupy V” (X: -OR, -NR<sub>3</sub>, -R, Y: -OR, -Cl, -Br, -F, Z: -NR<sub>2</sub>, -N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>).

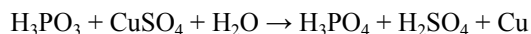
## Zadania rachunkowe

1. Kwas fosforowy(III) i jego sole wykazują właściwości silnie redukujące, wydzielając niektóre metale z roztworów ich soli, czego przykładem jest poniższa schematyczna reakcja z siarczanem(VI) miedzi(II):

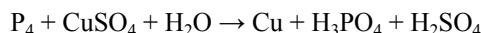


Zbilansuj to równanie reakcji oraz oznacz formalne stopnie utlenienia fosforu w substratach i produktach.

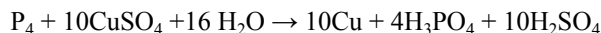
Odpowiedź:



2. Fosfor biały wydziela metale, takie jak srebro, złoto, miedź czy ołów z roztworów ich soli. Dobierz współczynniki stechiometryczne w równaniu reakcji:



Odpowiedź:



3. Jaka reakcja chemiczna zachodzi pomiędzy składnikiem napojów typu cola – kwasem fosforowym (V) i szkliwem zębów?

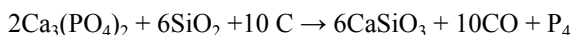
Odpowiedź: Następuje reakcja pomiędzy szkliwem, którego składnikiem są bardzo trudno rozpuszczalne fosforany

wapnia, a kwasem ortofosforowym, w wyniku czego powstają nieco lepiej rozpuszczalne wodorofosforany wapnia.



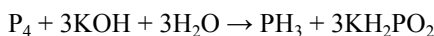
4. Fosfor otrzymuje się bez dostępu powietrza z ortofosforanu(V) wapnia w wyniku ogrzewania z piaskiem i koksem w piecach elektrycznych w temperaturze 1570-1710 K. Zapisz równanie tej reakcji i dobierz jej współczynniki stechiometryczne.

Odpowiedź:



5. Fosfor biały ze względu na wysoką palność i ogólnie wysoką reaktywność należy przechowywać pod wodą. Ulega on jednak roztworzeniu w gorącym ługu potasowym tworząc fosforian PH<sub>3</sub> oraz dihydrydodioksfosforan (podfosforan(III), podfosforyn) potasu KH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>. Napisz równanie tej reakcji i dobierz jej współczynniki stechiometryczne.

Odpowiedź:



Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza

## Literatura:

- <https://www.mp.pl/pacjent/leki/subst.html?id=340>.
- Rutkowski, Gwiazda, Dodatki do żywności, 1993.
- Makala H., Cichy B., Folek S., Fosforany w żywności, Przemysł Spożywczy 12/2007,
- Kokot F., Ficek R., Bułanowski M., Zaburzenia gospodarki fosforanowej, 2005.
- A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej, tom 2. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- L. Pajdowski, Chemia ogólna, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1997.
- redbor.pl/mineraly/0\_fosforany.html
- Szutowicz A., Raszei-Szpecht A., 2009. Diagnostyka laboratoryjna. Tom I. Gdański Uniwersytet Medyczny, Zlecenie KW/224/09. Recenzent prof. dr hab. Wiesława Łysiak-Szydłowska, s. 169-173.
- Buczek U., Rajewski P., Rajewski P., 2010. Hipofosfatemia- opis przypadków. Via Medica. <http://czasopisma.viamedica.pl/fmr/article/viewFile/10043/8544>.
- Martin K.J., Gonzalez E.A., 2011. Prevention and Control of Phosphate Retention/Hyperphosphatemia in CKD-MBD: What Is Normal, When to Start, and How to Treat? Clin. J. Am. Soc. Nephrol. <http://cjasn.asnjournals.org/content/6/2/440.full>.
- Stubbs J.R., Yu A.S.L., Overview of the causes and treatment of hyperphosphatemia. <http://www.uptodate.com/contents/overview-of-the-causes-and-treatment-of-hyperphosphatemia>.
- A.K. Hruska, S. Mathew, R. Lund, P. Qiu, R. Pratt, 2008. Hyperphosphatemia of Chronic Kidney Disease. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2735026/>.
- A. Kołodziejczyk, Naturalne związki organiczne, Wydawnictwo Naukowe PWN, wyd drugie, Warszawa 2006.
- S. Tołłeczko, W. Kemula, Chemia nieorganiczna z zasadami chemii ogólnej, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1964.
- E. Józefowicz, Chemia nieorganiczna, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1962, 371-392.