

JAK ORGANICKÉ LÁTKY PRODUKOVANÉ FYTOPLANKTONEM OVLIVŇUJÍ PROCESY ÚPRAVY VODY?

RNDr. Martin Pivokonský, Ph.D.¹⁾, prof. Ing. Václav Janda, CSc.²⁾

¹⁾ Ústav pro hydrodynamiku, Akademie věd ČR, v. v. i., Pod Paťankou 5,
166 12 Praha 6; pivo@ih.cas.cz

²⁾ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6;
Vaclav.Janda@vscht.cz

Abstrakt

Příspěvek se zabývá složením a vlivem organických látek produkovaných fytoplanktonem, tzv. AOM (Algal Organic Matter) na koagulaci při úpravě vody. Popsán je charakter a složení AOM s ohledem na procesy úpravy vody, především pak zastoupení peptidů/proteinů a sacharidů, velikost molekul AOM, afinita k vodě, přítomnost funkčních skupin a velikost povrchového náboje. Dále se příspěvek zabývá odstranitelností AOM koagulací, její inhibicí pomocí tvorby povrchových ligandových komplexů s produkty hydrolýzy koagulačních činidel a také vlivem AOM na koagulaci ostatních ve vodě přítomných znečišťujících příměsí.

Úvod - AOM v povrchových vodách

Přírodní organické látky (NOM – Natural Organic Matter) se vyskytují prakticky ve všech přírodních vodách, především povrchových, ale i podzemních [1-6]. Z hlediska složení se jedná o složitou směs řady látek různého původu a charakteru, s odlišnou strukturou, velikostí a molekulovou hmotností [2, 6, 7]. Podle původu rozdělujeme NOM na alochtonní a autochtonní. Alochtonní NOM se do vody dostávají z okolního prostředí, např. výluhem půd a sedimentů či splachem a transportem organického materiálu z terestrického prostředí [1]. Autochtonní látky mají původ ve vodě samotné, vznikají přímo v ní a jejich zdrojem je především fytoplankton [7, 8]. Koncentrace NOM se obvykle pohybují v jednotkách až desítkách mg l⁻¹ [3, 6], známé jsou však i případy, kdy dosahují stovek mg l⁻¹ [6]. U vod určených pro výrobu pitné či užitkové vody je koncentrace NOM jedním z podstatných parametrů její upravitelnosti [3, 6, 7].

Přírodní organické látky můžeme podrobněji rozdělit na huminové a nehuminové [3, 8]. Huminové látky jsou reprezentovány huminy, huminovými kyselinami a fulvokyselinami. Tyto skupiny látek se ve vodách vyskytují ve formě jednotlivých molekul či jako shluky propojené slabými vazebnými interakcemi. Liší se především rozdílnou rozpustností ve vodě, molekulovou hmotností, oxidačními vlastnostmi nebo množstvím funkčních skupin. Podrobnou charakterizaci a vliv NOM huminového charakteru na úpravu vody lze nalézt v literatuře [9].

Nehuminové organické látky jsou převážně produktem fytoplanktonu a v odborné literatuře se označují zkratkou AOM (Algal Organic Matter) [2, 10-12]. Jejich výskyt ve vodách lze v našich geografických podmínkách označit za sezónní – převažují pouze ve vegetačním období při nadměrném rozvoji fytoplanktonu. AOM jsou do vody uvolňovány dvěma hlavními mechanismy. Metabolickou aktivitou sinic a řas se do vod dostávají jako tzv. extracelulární

organické látky (EOM – Extracellular Organic Matter) a při odumírání a rozkladu buněk fytoplanktonu jako tzv. intracelulární organické látky (IOM – Intracellular Organic Matter) [2, 7, 11]. Někteří autoři v souvislosti s AOM hovoří také o třetí skupině látek vázaných na povrchu buněk fytoplanktonu [13]. Jedná se o tzv. povrchově vázané organické látky – SOM (Surface-bounded/retained Organic Matter). Velmi často jsou však IOM a SOM zahrnovány do jedné skupiny tzv. celulárních organických látek (COM – Cellular Organic Matter) [7, 13]. Vedle přirozené mortality fytoplanktonu ve vodních zdrojích je velmi často původcem výskytu COM v surové vodě také mechanické či chemické poškození buněk fytoplanktonu v průběhu technologie úpravy vody [2, 7, 14].

V případě využití povrchových zdrojů vody pro pitné účely se AOM projevují celou řadou negativních dopadů a často způsobují značné zatížení používaných technologických postupů, což mnohdy vede i k jejich úplnému kolapsu [15-17]. AOM mají vliv na procesy koagulace/flokulace projevující se nárůstem koncentrací organických látek a kovové složky koagulačních činidel (Al/Fe) v upravené vodě [2, 7], dále ovlivňují koagulaci částic tvořících zákal (hlinitokřemičitany) [18], huminových látek [19] a buněk sinic a řas [20-24]), způsobují zanášení membránových filtrů [17, 25], inhibují adsorpci mikropolutantů [17] a v neposlední řadě se podílí na tvorbě vedlejších produktů desinfekce vody (DBPs – Disinfection By Products) a jsou tak prekuzory karcinogenních trihalogenmethanů (THMs – trihalomethanes) a halogenderivátů kyseliny octové (HAAs – halogenacetic acids) [14, 26-29]. Často jsou také zdrojem nepříjemného zápachu a negativně ovlivňují i další organoleptické vlastnosti vody, především chuť [29-31], a to například i po chloraci, která tyto pachy může i umocňovat. Vedle výše popsaných skutečností mohou AOM obsahovat řadu toxických látek. Jedná se především o tzv. sinicové toxiny (např. microcystin, nodularin atd.) [32].

V současné době existuje celá řada studií zabývajících se složením a vlivem AOM na procesy úpravy vody. Následující kapitoly přinášejí přehled současného poznání o složení AOM a jejich vlivu na procesy spojené s koagulací/flokulací při úpravě vody. Příspěvek se nezabývá vlivem AOM na membránovou separaci, adsorpci a na tvorbu DBPs. Podrobný popis vlivu AOM na tyto procesy úpravy vody je však možné nalézt v literatuře [25].

Charakterizace AOM

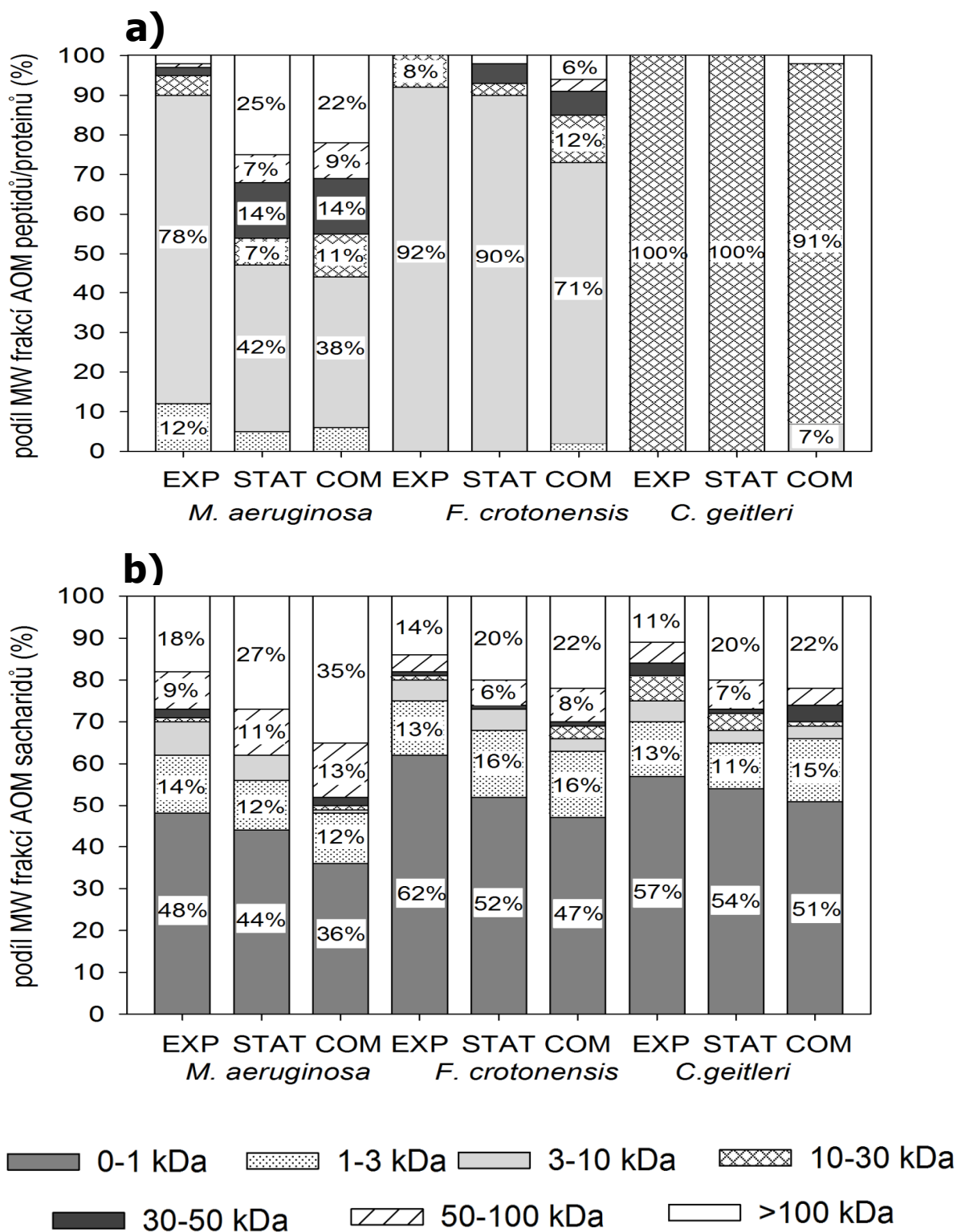
Charakterizaci AOM v souvislosti s úpravou vody bylo doposud věnováno několik studií [2, 4, 7, 8, 10, 14, 28, 29, 33, 34]. Bylo zjištěno, že AOM se z hlediska úpravy vody v porovnání s NOM huminového charakteru liší v několika důležitých aspektech, jako jsou hydrofobicita, hodnota specifické UV absorpce (SUVA – Specific UV Absorption) nebo distribuce molekulových hmotností.

AOM jsou tvořeny především sloučeninami hydrofilního (HPI – Hydrophilic) charakteru [7]. HPI frakce je tvořena především sacharidy, hydroxykyselinami, nízkomolekulárními karboxylovými kyselinami, aminokyselinami, aminocukry, peptidy a proteiny, nízkomolekulárními alkylalkoholy, aldehydy a ketony; zatímco hydrofobní frakce (HPO – Hydrophobic) je složena z uhlovodíků, vysokomolekulárních alkylaminů, vysokomolekulárních alkylovaných karboxylových kyselin (mastné kyseliny), aromatických kyselin a fenolů [35, 36]. Někteří autoři [4,8] stanovují při charakterizaci AOM také podíl tzv. transfilních organických látek (TPI – Transphilic), ten však představuje pouze jejich velmi malou část [7]. EOM jsou obvykle tvořeny z více než 60% HPI frakcí [4, 7, 8, 29, 33]. Podíl HPI frakce je však značně závislý na druhu mikroorganismu, jeho růstové fázi, ale i metodice izolace a stanovení EOM [7]. COM obsahují větší podíl hydrofilních sloučenin než EOM. Frakce HPI tvoří 87% COM sinice *Mycrocystis aeruginosa*, 90% rozsivky *Fragilaria crotonensis* a 89%

zelené řasy *Chlamydomonas geitleri* [7], viz obr. 1. Podíl frakce HPO v COM tvoří pouze cca 10%. Naopak v EOM představují hydrofobní látky až 40% podíl [7, 29]. V souladu s nízkým podílem hydrofobních látek obsažených v AOM, vykazují EOM i COM velmi nízké hodnoty SUVA, která vypovídá o obsahu aromatických jader a konjugovaných dvojných vazeb ve strukturách organických látek a významně tak koreluje s hydrofobicitou organických molekul [1]. V případě EOM klesá hodnota SUVA se stářím kultury fytoplanktonu, což odpovídá nárůstu obsahu vysokomolekulárních organických látek, jejichž koncentrace stoupá v průběhu růstu kultury v důsledku zvyšující se rychlosti buněčného odumírání. EOM získané během exponenciální růstové fáze mají obvykle hodnoty SUVA v rozmezí cca 1-2 m⁻¹ mg⁻¹ l, zatímco hodnoty SUVA ve stacionární fázi se pohybují již v rozmezí cca 0,3-1 m⁻¹ mg⁻¹ l, a to vždy v závislosti na druhu mikroorganismu a kultivačních podmínkách [4, 7, 27]. Studie [7] a [28] ukázaly, že hodnoty SUVA COM jsou významně nižší, než pro EOM, což je pravděpodobně spojeno s velmi nízkou hydrofobicitou COM.

AOM obsahují sloučeniny s molekulovými hmotnostmi v rozmezí od několika stovek až po miliony Da [2, 4, 7, 17, 27-29]. Nízkomolekulární frakce AOM (< 10 kDa) je tvořena především meziproducty metabolismu fytoplanktonu, tj. aldehydy, uhlovodíky, aminy, glykolovými kyselinami, aminokyselinami a peptidy, stejně tak i mono- a oligosacharidy [14, 27]. Frakce sloučenin o středních molekulových hmotnostech (10-100 kDa) obsahuje převážně polypeptidy, jako jsou enzymy a jejich součásti [7, 37]. Významnou součástí AOM však tvoří také vysokomolekulární biopolymery (> 100 kDa), jako jsou proteiny a polysacharidy [2, 4, 7, 10, 38-41]. Koncentrace těchto biopolymerů obsažených v EOM významně narůstají v průběhu stárnutí kultury fytoplanktonu a maxima dosahují v COM [2, 7, 10]. Chemická struktura biopolymerů obsažených v AOM je druhově specifická a objasněna byla především u polysacharidů. Výzkum ukázal, že AOM polysacharidy jsou tvořeny převážně z jednotek rhamnosy, fucosy, mannosy, xylosy, arabinosy a uronových kyselin [10, 38-40, 42]. Existují však i studie, které se podrobněji zabývaly obsahem proteinové složky (peptidy a bílkoviny) AOM [2, 7, 4, 27, 28]. Tyto studie vesměs zjistily, že množství a diversita peptidů a proteinů v EOM souvisí se stářím kultury, což je pravděpodobně způsobeno postupným uvolňováním buněčných organických látek do vody. Dále prokázaly, že COM obsahují výrazně větší podíl peptidů a proteinů v porovnání s EOM. V případě některých druhů, např. *Microcystis aeruginosa* nebo *Fragilaria crotonensis*, mohou proteinové DOC tvořit i více než 50 % z celkového množství COM [7]. S ohledem na vysoký podíl proteinové složky AOM, respektive COM, se v posledních letech řada studií zaměřila na odstraňování těchto sloučenin při úpravě vody [13, 18, 19, 43-45].

Další důležitou vlastností AOM z pohledu úpravy vody je jejich náboj. Na základě měření elektroforetické mobility bylo prokázáno, že AOM jsou jako celek negativně nabitě v širokém rozmezí hodnot pH [10, 46-49]. Tato skutečnost je způsobena přítomností různých disociovatelných funkčních skupin v povrchových strukturách molekul AOM. Henderson et al. [4] pozorovali prudký pokles elektroforetické mobility AOM mezi pH 1-4, který lze připsat potlačení disociace karboxylových skupin (-COOH) přítomných v molekulách peptidů, bílkovin ale i polysacharidů. Pokles elektroforetické mobility v alkalické oblasti pH je způsoben potlačení disociace peptidových/proteinových aminoskupin (-NH₃⁺ a =NH₂⁺ s hodnotami pK_a 10,28 a 12,48) [4]. V případě polysacharidů je jejich náboj dán přítomností uronových kyselin a sloučenin obsahujících slabě kyselá karboxylové skupiny [10, 42]. Přítomnost záporně nabitých extracelulárních polysacharidů byla zjištěna pro řadu druhů řas [38, 42, 50]. Na rozdíl od polysacharidů, peptidy a proteiny jsou schopny nést jak kladný, tak i záporný náboj, a to v závislosti na hodnotě pH. Tato skutečnost je způsobena přítomností různých funkčních skupin, jako jsou -OH, -COOH, -SH, -NH₃⁺, =NH₂⁺, které jsou v závislosti



Obr. 1. MW frakcionace peptidové/proteinové (a) a sacharidové (b) složky EOM exponenciální a stacionární fázi růstu a COM. Upraveno podle [7].

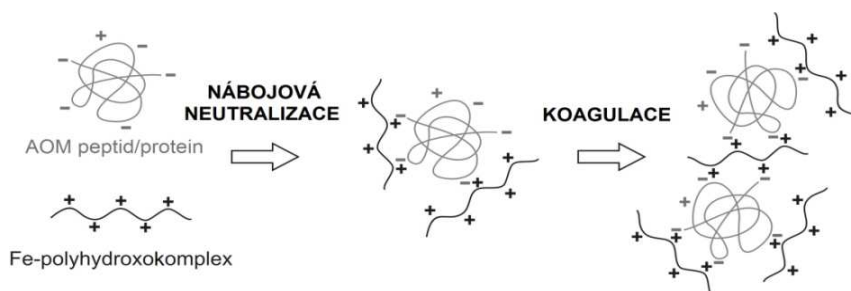
na hodnotě pH schopné uvolnit nebo přijmout proton [51]. Pivokonský et al. [7] zjistili, že peptidy a proteiny produkované sinicí *Microcystis aeruginosa* nesou na svém povrchu značné množství ionizovatelných funkčních skupin (až 100 mmol na 1 g DOC). Hodnota izoelektrických bodů těchto peptidů a proteinů se pohybuje mezi 4,8 a 8,1 a hodnoty disociačních konstant jejich karboxylových skupin a aminoskupiny jsou 2,3 ($\alpha\text{-COO}^- \leftrightarrow \alpha\text{-COOH}$) a 4,1 ($\beta,\gamma\text{-COO}^- \leftrightarrow \beta,\gamma\text{-COOH}$), respektive 9,9 ($-\text{NH}_2 \leftrightarrow -\text{NH}_3^+$). Pro izolovanou skupinu COM peptidů o molekulové hmotnosti < 10 kDa produkovaných sinicí *M. aeruginosa* byla zjištěna hodnota izoelektrických bodů 5,2 až 8. Hodnoty disociačních konstant funkčních skupin pak byly velmi obdobné jako pro směs COM peptidů/proteinů, tj. 2,5 ($\alpha\text{-COO}^- \leftrightarrow \alpha\text{-COOH}$) a 4,2 ($\beta,\gamma\text{-COO}^- \leftrightarrow \beta,\gamma\text{-COOH}$), respektive 9,8 ($-\text{NH}_2 \leftrightarrow -\text{NH}_3^+$). Přítomnost těchto kladně i záporně nabitých funkčních skupin AOM peptidů a proteinů v relativně širokém rozmezí hodnot pH umožňuje jejich elektrostatické interakce s pozitivně i negativně nabitými částicemi přítomnými ve vodě (hlinítokřemičitany, huminové kyseliny, fulvokyseliny, hydratované oxidy kovů atd.) [18, 19, 43-45].

Vliv AOM na koagulaci/flokulaci při úpravě vody

Koagulace AOM

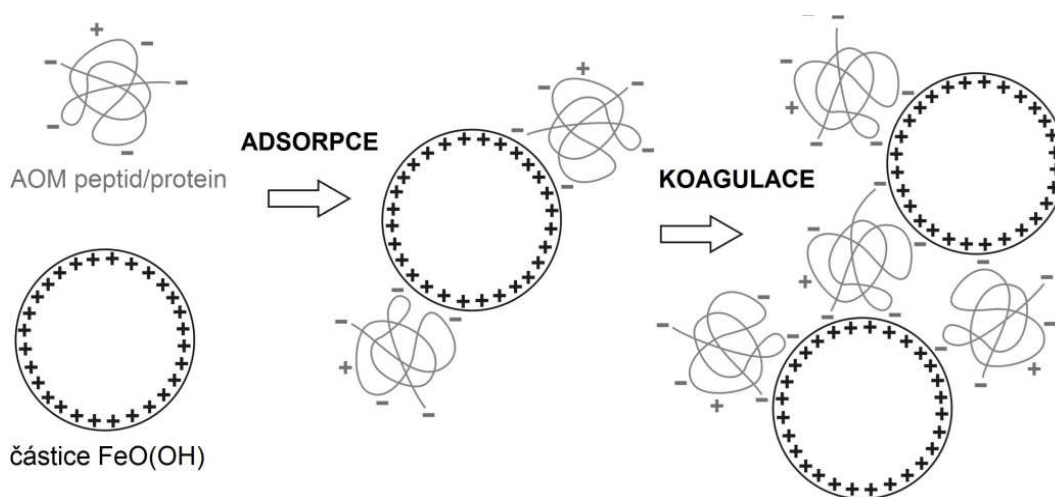
Koagulace buněk sinic a řas je v současné době velmi dobře popsán proces. Základní poznatky jsou shrnuty ve studiích [5, 51] a nejsou předmětem tohoto příspěvku. Na rozdíl od koagulace buněk fytoplanktonu, jsou studie zabývající se koagulací vlastních AOM poměrně vzácné. Bernhardt s kolegy [46-49] zkoumali koagulaci EOM vylučovaných několika druhů řas a sinic. Došli k závěru, že EOM obsahují velké množství neiontových a aniontových polyelektrolytů, které mohou být charakterizovány jako neutrální a kyselé polysacharidy (polyuronové kyseliny) a nesacharidové makromolekulární sloučeniny. Nedávná studie Pivokonského a spolupracovníků [7] ukázala, že nepeptidové sloučeniny větší než 3 kDa (považované za oligo- nebo polysacharidy) zauímají okolo 25% EOM sinice *Microcystis aeruginosa* a zelené řasy *Chlamydomonas geitleri* a asi 20% EOM rozsivky *Fragilaria crotonensis*. Podobně také Lewin ve své studii [38] uvádí, že 25% extracelulárních organických látek produkovaných *Chlamydomonas mexicana* tvoří polysacharidy. Nesacharidové makromolekulární sloučeniny jsou reprezentovány především proteiny, které v závislosti na druhu a stáří kultury představují až 40% EOM [2, 4, 7, 33]. Jelikož EOM nesou záporný náboj, je možné je odstranit železitými koagulačními činidly v rozsahu pH, kde Fe tvoří hydrolytické produkty nesoucí kladný náboj, tj. při pH 5,5-7,0. Při pH vyšším než 7,0, kde Fe-produkty ztrácejí pozitivní náboj a začínají postupně tvořit aniontové komplexy, lze nedostatek kladného náboje kompenzovat přidáním vápenatých iontů, což umožní efektivní koagulaci [47]. Lze předpokládat, že by bylo možné podobný trend nalézt i v případě hlinitých koagulačních činidel, které se svými vlastnostmi velmi podobají těm železitým [52]. Některé studie [18, 53] prokázaly srovnatelnou účinnost koagulace vod s obsahem AOM při použití hlinitých i železitých koagulačních činidel. Tato skutečnost však neplatí pro slané mořské vody, v nichž jsou produkty hydrolyzy hliníku příliš rozpustné, a proto jsou upřednostňována železitá koagulační činidla [54].

Koagulace AOM peptidů a proteinů byla podrobně popsána ve studiích Pivokonského a spolupracovníků [18, 19, 43-45]. Ti k výzkumu použili peptidy a proteiny tvořící součást COM sinice *Microcystis aeruginosa* a zjistili, že jejich koagulace je silně závislá na poměru kladného a záporného náboje v systému a nejvyšší účinnosti dosahuje při slabě kyselých hodnotách pH. Je třeba poznamenat, že celulární organické látky sinic a řas obvykle obsahují více proteinů, než EOM. Studie [45] uvádí, že k vysoké účinnosti odstranění peptidů a proteinů při použití železitých koagulačních činidel dochází při pH v rozmezí 4-6. Hlavním koagulačním mechanismem v této oblasti pH jsou elektrostatické interakce mezi negativně nabitými kyselými funkčními skupinami ($-\text{COO}^-$) peptidů/proteinů a kladně nabitými Fe-hydroxopolymerem, viz obr. 2.



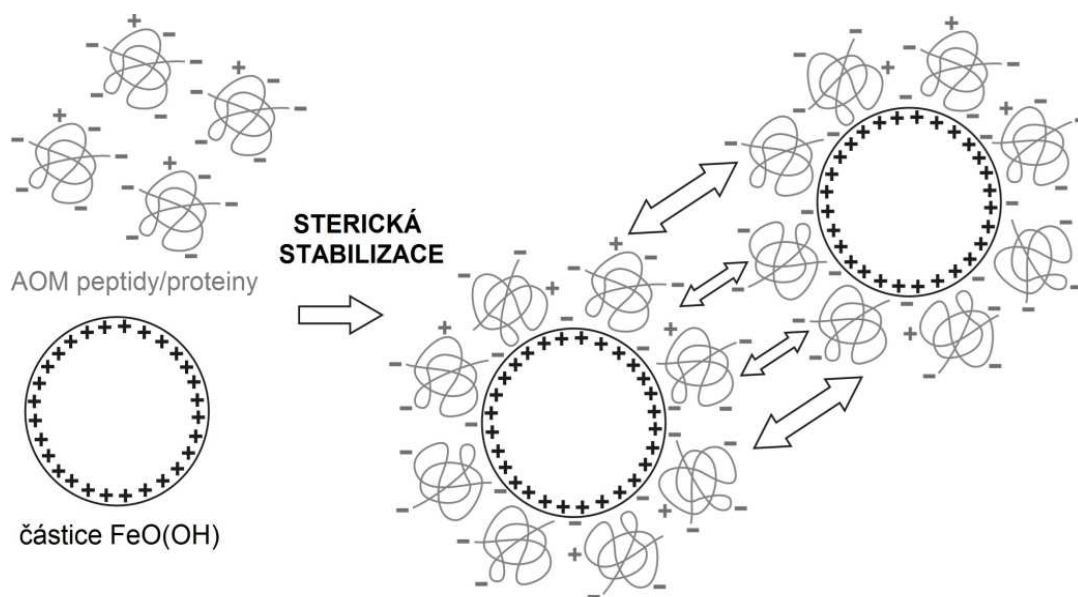
Obr. 2. Tvorba mikroagregátů mechanismem nábojové neutralizace peptidů/proteinů Fe-polyhydroxokomplexy. Upraveno podle [25].

Přitažlivé elektrostatické interakce vedou k postupné neutralizaci povrchového náboje peptidů/proteinů a k jejich následné agregaci. Při vyšších hodnotách pH (6-8), kde Fe tvoří převážně koloidní hydratovaný oxid (sraženina $\text{FeO}(\text{OH})$), je naopak dominantním mechanismem koagulace adsorpce peptidů/proteinů na povrchu hydratovaného oxidu železitého. Tento proces je však velmi závislý na koncentračním poměru mezi peptidy/proteiny a koagulačním činidlem [45]. Pokud je tento poměr nízký, peptidy/proteiny se vážou na povrch částic hydratovaných oxidů železa, což má za následek vznik negativně nabitých oblastí. Tyto záporně nabitě oblasti mohou následně interagovat s kladně nabitým povrchem ostatních částic hydratovaných oxidů železa, což vede k účinné agregaci částic přítomných ve vodě, viz obr. 3. Pokud je ale poměr mezi peptidy/proteiny a koagulačním činidlem vysoký, dojde k úplnému pokrytí povrchu částic hydratovaných oxidů železa peptidy/proteiny a k nárůstu hustoty negativního náboje na jejich povrchu. Tato skutečnost následně vede k odpuzování částic hydratovaných oxidů pokrytých peptidy/proteiny a způsobuje jejich stérickou stabilizaci [45], viz obr. 4.



Obr. 3. Koagulace mechanismem adsorpce peptidů/proteinů na povrchu hydratovaného oxidu železitého při nízkém poměru koncentrací DOC peptidů/proteinů a Fe. Upraveno podle [25]. **Tvorba mikroagregátů mechanismem nábojové neutralizace peptidů/proteinů Fe-polyhydroxokomplexy.** Upraveno podle [25].

Analýzy zbytkových koncentrací COM peptidů/proteinů po provedené koagulaci ukázaly, že proteinové sloučeniny s vysokými molekulovými hmotnostmi jsou odstraňovány mnohem efektivněji než nízkomolekulární peptidy [18, 45]. Studie [43,44] poukázaly také na skutečnost, že peptidové/proteinové COM sloučeniny se koagulací odstraňují mnohem snáze než sloučeniny neproteinové (sacharidové). Tato skutečnost je pravděpodobně způsobena vysokým podílem nízkomolekulárních organických sloučenin (< 3 kDa) v neproteinové frakci, která pro sinici *M. aeruginosa* představuje cca 18% z celkové koncentrace COM [7].



Obr. 4. Inhibice koagulace mechanismem sterické stabilizace při vysokém poměru koncentrací DOC peptidů/proteinů a Fe. Upraveno podle [25]. Tvorba mikroagregátů mechanismem nábojové neutralizace peptidů/proteinů Fe-polyhydroxokomplex. Upraveno podle [25].

Vlivem AOM na koagulaci částic znečišťujících příměsí přítomných v surové vodě se doposud zabývalo pouze několik studií [18, 19, 21, 22, 46, 47]. Bernhardt et al. [46, 47], Šafaříková et al. [18] a Pivokonský et al. [19] uvádějí, že AOM mohou působit jako pomocné koagulační činidlo při koagulaci anorganických částic (křemenné částice, kaolín atd.) i látek organických (humínové látky), které nesou v širokém rozmezí pH negativní náboj. Henderson et al. [21] a Ma et al. [22] pak popsali pozitivní vliv vysokomolekulárních AOM na koagulaci buněk sinice *Microcystis aeruginosa*, jejichž povrchový náboj je mírně negativní. Bernhardt a spolupracovníci [46] prokázali, že EOM polysacharidy mohou v surové vodě interagovat se záporně nabitými křemennými částicemi pomocí vodíkových a kovalentních vazeb ještě před přidáním koagulačního činidla. Paralkar et Edzwald [55] potvrdili interakce mezi EOM a částicemi nesoucími kladný náboj za vzniku nábojově neutrálních agregátů. Dále zjistili, že vysokomolekulární EOM (> 30 kDa) rozsivek rodu *Cyclotella* způsobují koagulaci latexových částic. Obdobně tak vysokomolekulární COM díky elektrostatickým interakcím umožňují koagulaci záporně nabitých částic kaolinu [18] a humínových látek [19]. Při interakcích peptidů/proteinů s kaolínovými částicemi mohou v závislosti na hodnotě pH nastat dvě situace, stabilizace nebo koagulace kaolínových částic. Stabilizace nastává za předpokladu, že proteiny na povrchu kaolínové částice nesou dostatečně velký počet záporně nabitých $-COO^-$ skupin. Přítomnost těchto deprotonizovaných karboxylových skupin na povrchu kaolínových

částic vede k elektrostatickým repulzím, které brání koagulaci. Jestliže je ale množství negativního náboje peptidů a proteinů redukováno protonací původně deprotonovaných karboxylových skupin (z $-\text{COO}^-$ na $-\text{COOH}$), odpuzování mezi molekulami peptidů/proteinů vázanými na povrchu kaolínových částic se vyskytuje v menším rozsahu a lze je překonat přitažlivými van der Waalsovými silami. Koagulace pomocí tohoto mechanismu byla pozorována při $\text{pH} < 4,5$, tj. při hodnotách pH blízkých nebo nižších, než jsou disociační konstanty karboxylových skupin peptidů/proteinů (β -COOH kyseliny asparagové s $\text{p}K_a = 3,86$ a γ -COOH kyseliny glutamové s $\text{p}K_a = 4,25$; [51]), a to i bez přidání koagulačního činidla [18]. Při koagulaci pak mohou kladně nabitě Al/Fe hydroxopolymery reagovat s $-\text{COO}^-$ skupinami peptidů/proteinů vázanými na kaolínové částice a také s kaolínovými částicemi samotnými. Stejně jako v případě koagulace AOM, je tento proces účinný při slabě kyselých hodnotách pH , tj. 5-6,5 pro hliník a 4-6 pro železo [18]. Bernhardt se spolupracovníky [46] poukázali na to, že AOM podporují koagulaci jen při nízkých koncentracích ($< 2 \text{ mg l}^{-1}$ DOC). Zdá se však velmi pravděpodobné, že efektivní koagulace není otázkou absolutní koncentrace interagujících částic, ale poměru nábojů v systému a že vyšší koncentraci AOM lze kompenzovat vyššími dávkami koagulačních činidel [18, 19, 21, 22, 45].

Obdobný pozitivní vliv COM proteinů jako na koagulaci zákalotvorných anorganických částic byl popsán i pro huminové látky [19]. Bylo zjištěno, že molekulární interakce mezi COM proteiny a huminovými látkami vedou k výraznému snížení dávky koagulačního činidla a nárůstu účinnosti odstranění huminových látek v porovnání s koagulací jich samotných. Optimální pH pro koagulaci směsi COM proteinů a huminových látek je prakticky stejné jako při koagulaci huminových látek samotných a pro hlinitá koagulační činidla se pohybuje v rozmezí 5,5-6,2. Studie dále identifikovala hydrofobní, dipól-dipól a elektrostatické síly jako hlavní mechanismy interakcí COM proteinů a huminových látek. Jako hlavní koagulační mechanismus směsi proteinů a huminových látek pomocí Al-hydroxopolymerů pak byla prokázána nábojová neutralizace [19].

Tvorba komplexů mezi AOM a kovy koagulačních činidel

AOM za určitých podmínek způsobují poruchy koagulace tvorbou rozpuštěných komplexních sloučenin s kovy koagulačních činidel [2, 13, 18, 45, 46, 47, 56]. Tento jev byl popsán pro obě hlavní skupiny látek tvořících AOM, polysacharidy i proteiny [25]. V případě polysacharidů dochází k tvorbě komplexů vázáním kovů na karboxylové skupiny uronových kyselin [46, 57-59]. Tvorba těchto komplexů je závislá na hodnotě pH , protože vazba kovových kationtů je primárně určena disociačním stavem karboxylových skupin. Vedle karboxylových skupin se na vázání kovů polysacharidy mohou, obzvláště při nízkém pH , podílet také sulfonové skupiny ($-\text{SO}_3^-$) [58]. Tvorba komplexů mezi AOM polysacharidy a kovy koagulačních činidel (Al, Fe) byla potvrzena na modelové sloučenině alginátu sodném [60, 61]. Také Takaara et al. [56] naznačuje, že inhibici koagulace lze přičíst tvorbě komplexů mezi aniontovými lipopolysacharidy vázanými na buněčném povrchu sinice *Microcystis aeruginosa* a produkty hydrolyzy Al^{3+} .

Tvorba komplexů s kovy byla také prokázána mezi karboxylovými skupinami AOM peptidů a proteinů [2, 13, 18, 45, 62, 63]. Maximální vazebná kapacita COM peptidů/proteinů sinice *Microcystis aeruginosa* byla dosažena při hodnotách pH 6,8 pro Al a 6,0 pro Fe [18, 45]. Jako komplexotvorné byly pomocí afinitní chromatografie identifikovány peptidy a proteiny o molekulových hmotnostech přibližně 1; 2,8; 6; 8,5; 10 a 52 kDa [45]. Starší práce [2, 13] pak uvádějí, že komplexy s Al a Fe tvoří proteiny o molekulových hmotnostech 60, respektive 70 kDa. V těchto studiích byly k výzkumu použity pouze AOM proteiny s molekulovou hmotností $> 10 \text{ kDa}$, proto nebyly identifikovány nízkomolekulární peptidy. Drobný rozdíl v molekulových hmotnostech může být dán použitím různých dělicích a detekčních metod

(HPSEC vs. SDS-PAGE), různou eluční strategií užitou během afinitní chromatografie a také rozdílnými kulturami sinice *Microcystis aeruginosa*.

Tvorba komplexů mezi AOM a kovy koagulačních činidel vede ke dvěma důsledkům. Za prvé, hliník a železo tvořící komplexy s AOM se nepodrobují další hydrolýze, a nemohou se tak účastnit koagulačních procesů [2, 13, 46, 64], což má za následek zvýšení spotřeby koagulačního činidla. Za druhé, kovy se při tvorbě komplexních sloučenin vážou na negativně nabitě funkční skupiny AOM, čímž efektivně brání jejich koagulaci prostřednictvím adsorpčních a nábojově neutralizačních mechanismů. Z tohoto důvodu mají organokovové komplexy tendenci zůstat po koagulaci v roztoku a jsou běžnými postupy používanými při úpravě vody neodstranitelné [2, 45].

Koagulace pomocí hydrolyzujících solí Al/Fe je obecně považována za účinný proces pro odstraňování buněk řas a sinic a hydrofobních a vysokomolekulárních organických látek, jako jsou např. huminové látky [4, 5, 51, 54]. V případě koagulace hydrofilních organických látek (např. peptidy/proteiny) bývá její účinnost však mnohem nižší [51]. Z předchozího textu je zřejmé, že koagulace je účinným nástrojem pro odstraňování převážně vysokomolekulárních AOM [46], především pak vysokomolekulárních proteinů [43, 45]. Nízkomolekulární peptidová složka AOM (< 10 kDa) je naopak koagulací prakticky neodstranitelná [45]. Z tohoto důvodu koagulace představuje vedle primárního procesu úpravy vody také proces sloužící pro předúpravu vod s obsahem AOM pro následnou aplikaci „moderních“ technologických postupů, jako jsou membránová filtrace, adsorpce na aktivním uhlí nebo reversní osmóza [25]. Vzhledem k nízkým provozním nákladům a relativně jednoduchému způsobu provedení je koagulace vody s obsahem AOM velice výhodná.

Závěr

Ve vodárenské praxi je strategie boje proti nežádoucím vlivům řas a sinic celkem jasná a přímočará. Nejjednodušší je zamezit jejich nadměrnému množení v povrchových vodách, což je samozřejmě spojeno s omezením vnosu sloučenin fosforu a dusíku do recipientů. I přes celosvětově proklamovaná opatření se toto však neděje a řasy a sinice ohrožují kvalitu vody i nadále. Vnucuje se otázka: jak se bude situace vyvíjet v období měnícího se klimatu? Za situace, kdy se sinice nebo řasy do surové vody úpravny již dostaly, je zpravidla volen pragmatický přístup. Když už tam jsou, dejme pozor, abychom je při úpravě vody nepoškodili, aby se jejich obsah nevybil do vody. To nemusí být vždy úplně jednoduché, neboť dochází i k přirozenému odumírání biomasy. Ve vodě budou ovšem v každém případě stejně v roztoku přítomny EOM. Nejhorší je případ, kdy již dojde, ať už z jakéhokoli důvodu, k uvolnění obsahu buněk do volného objemu vody a vznikne polévka všech AOM v surové vodě.

Dosavadní výzkum prokázal, že AOM mají značný vliv prakticky na všechny procesy spojené s úpravou vody. Výzkum byl doposud zaměřen především na EOM. Poměrně malá pozornost pak byla věnována COM, přestože v době odumírání fytoplanktonu mnohdy představují dominantní podíl přírodních organických látek přítomných ve vodě a způsobují značné problémy současným technologiím používaným pro úpravu vody. Z tohoto důvodu je třeba výzkum zaměřit právě na COM a jejich vliv na procesy spojené s úpravou vody.

Je známé, že AOM mají zcela odlišné vlastnosti než ostatní ve vodě přítomné NOM, především pak huminové látky. Je však velmi pravděpodobné, že obě tyto dominantní skupiny NOM spolu interagují a tyto interakce mají značný vliv na procesy spojené s úpravou vody. Systematický výzkum zaměřený na interakce různých skupin NOM však chybí. AOM jsou velmi dobře charakterizované z pohledu obecných vlastností (afinita k vodě, náboj,

molekulová hmotnost, podíl peptidové/proteinové frakce atd.) ovlivňujících úpravu vody. Nicméně zcela chybí informace o tom, jak se tyto parametry mohou lišit v závislosti na podmínkách růstu kultury fytoplanktonu, či při jejím vystavení stresu. Dále chybí podrobná charakterizace složení a struktury AOM proteinů a polysacharidů především s ohledem na zmírnění jejich dopadu na koagulaci ostatních znečišťujících příměsí (hliníkokřemičitany, huminové látky), ale také pro jejich případné využití jako přirozených (bio)flokulantů.

Negativní dopad AOM na koagulaci je zapříčiněn tvorbou ligandových Al/Fe-AOM komplexů. Tvorba těchto komplexních sloučenin se projevuje nejen nárůstem účinné dávky koagulačního činidla, ale také blokadí záporně nabitých funkčních skupin AOM, což vede k inhibici koagulačních mechanismů, jako je nábojová neutralizace a adsorpce. Mechanismy tvorby Al/Fe-AOM komplexů však nejsou doposud zcela objasněny, například není známa vazebná kapacita AOM pro jednotlivé hydrolytické produkty Al/Fe. Doposud také nebyly nalezeny účinné metody, jak tvorbu komplexů blokovat.

AOM však ovlivňují nejen proces koagulace, který popisuje tento příspěvek, ale mají značný vliv také na adsorpční a membránové procesy a jsou významnými prekurzory vedlejších produktů desinfekce. I v těchto oblastech úpravy vody existuje řada témat, která doposud nejsou systematicky probádána. Současná úroveň poznání o vlivu AOM na všechny oblasti úpravy vody je shrnuta v review Pivokonského a spolupracovníků [25].

Literatura

1. Leenheer, J.A., Croué, J.-P., 2003. Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* 37(1), 18A-26A.
2. Pivokonský, M., Klouček, O., Pivokonská, L., 2006. Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algogenic organic matter. *Water Research* 40(16), 3045-3052.
3. Pivokonská, L., Pivokonský, M., Tomášková, H., 2008. Optimization of NOM removal during water treatment. *Separation Science and Technology* 43(7), 1687-1700.
4. Henderson, R.K., Baker, A., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2008a. Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. *Water Research* 42(13), 3435-3445.
5. Henderson, R.K., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2008b. The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae. *Water Research* 42(8-9), 1827-1845.
6. Matilainen, A., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M., 2010. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 159(2), 189-197.
7. Pivokonský, M., Šafaříková, J., Barešová, M., Pivokonská, L., Kopecká, I., 2014. A comparison of the character of algal extracellular versus cellular organic matter produced by cyanobacterium, diatom and green alga. *Water Research* 51, 37-46.
8. Leloup, M., Nicolau, R., Pallier, V., Yéprémian, C., Feuillade-Cathalifaud, G., 2013. Organic matter produced by algae and cyanobacteria: Quantitative and qualitative characterization. *Journal of Environmental Sciences* 25(6), 1089-1097.
9. Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83(11), 1431-1442
10. Hoyer, O., Lüsse, B., Bernhardt, H., 1985. Isolation and characterization of extracellular organic matter (EOM) from algae. *Zeitschrift für Wasser und Abwasserforschung* 18, 76-90.

11. Lüsse, B., Hoyer, O., Soeder, C.J., 1985. Mass cultivation of planktonic freshwater algae for the production of extracellular organic-matter (EOM). *Zeitschrift für Wasser und Abwasserforschung* 18(2), 67-75.
12. Schmidt, W., Hamsch, B., Petzoldt, H., 1998. Classification of algogenic organic matter concerning its contribution to the bacterial regrowth potential and by-products formation. *Water Science and Technology* 37(2), 91-96.
13. Takaara, T., Sano, D., Konno, H., Omura, T., 2007. Cellular proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride. *Water Research* 41(8), 1653-1658.
14. Nguyen, M-L., Westerhoff, P., Baker, L., Hu, Q., Esparza-Soto, M., Sommerfeld, M., 2005. Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon. *Journal of Environmental Engineering*. 131(11), 1574-1582.
15. Zhang, X.J., Chen, C., Ding, J.Q., Hou, A.X., Li, Y., Niu, Z.B., Su, X.Y., Xu, Y.J., Laws, E.A., 2010. The 2007 water crisis in Wuxi, China: analysis of the origin. *Journal of Hazardous Materials* 182(1-3), 130-135.
16. Zhang, Y., Tian, J., Nan, J., Gao, S., Liang, H., Wang, M., Li, G., 2011a. Effect of PAC addition on immersed ultrafiltration for the treatment of algal-rich water. *Journal of Hazardous Materials* 186(2-3), 1415-1424.
17. Zhang, X., Fan, L., Roddick, F.A., 2013a. Influence of the characteristics of soluble algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa* on the fouling of a ceramic microfiltration membrane. *Journal of Membrane Science* 425-426, 23-29.
18. Šafaříková, J., Barešová, M., Pivokonský, M., Kopecká, I., 2013. Influence of peptides and proteins produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* on the coagulation of turbid waters. *Separation and Purification Technology* 118, 49-57.
19. Pivokonský, M., Načeradská, J., Brabenec, T., Novotná, K., Barešová, M., Janda, V., 2015a. The impact of interactions between algal organic matter and humic substances on coagulation. *Water Research* 84, 278-285.
20. Dolejš, P., 1993. Influence of algae and their exudates on removal of humic substances and optimal dose of coagulant. *Water Science and Technology* 27(11), 123-132.
21. Henderson, R.K., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2010. The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. *Water Research* 44(12), 3617-3624.
22. Ma, M., Liu, R., Liu, H., Qu, J., Jefferson, W., 2012. Effects and mechanisms of pre-chlorination on *Microcystis aeruginosa* removal by alum coagulation: Significance of the released intracellular organic matter. *Separation and Purification Technology* 86, 19-25.
23. Vandamme, D., Foubert, I., Fraeye, I., Muylaert, K., 2012. Influence of organic matter generated by *Chlorella vulgaris* on five different modes of flocculation. *Bioresource Technology* 124, 508-511.
24. Garzon-Sanabria, A.J., Ramirez-Caballero, S. S., Moss, F.E.P., Nikolov, Z. L., 2013. Effect of algogenic organic matter (AOM) and sodium chloride on *Nannochloropsis salina* flocculation efficiency. *Bioresource Technology* 143, 231-237.
25. Pivokonský, M., Načeradská, J., Kopecká, I., Barešová, M., Jefferson, B., Li, X., Henderson, R. K., 2016. The impact of algogenic organic matter on water treatment plant operation and water quality: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46(4), 291-335.
26. Hong, H.C., Mazumder, A., Wong, M.H., Liang, Y., 2008. Yield of trihalomethanes and haloacetic acids upon chlorinating algal cells, and its prediction via algal cellular biochemical composition. *Water Research* 42(20), 4941-4948.
27. Huang, J., Graham, N., Templeton, M.R., Zhang, Y., Collins, C., Nieuwenhuijsen, M., 2009. A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation. *Water Research* 43(12), 3009-3018.

28. Fang J., Yang, X., Ma, J., Shang, C., Zhao, Q., 2010. Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination. *Water Research* 44(20), 5897-5906.
29. Li, L., Gao, N., Deng, Y., Yao, J., Zhang, K., 2012. Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystis aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection by products and odor & taste compounds. *Water Research* 46(4), 1233-1240.
30. Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D., Cavard, J., 2005. Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection byproducts. *Water Research* 39, 2636-2642.
31. Froese, K.L., Wolanski, A., Hrudey, S.E., 1999. Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water. *Water Research* 33(6), 1355-1364.
32. Sivonen, K., Jones, G., Marsalek, B., 1999. Cyanobacterial toxins. - In: Chorus, I. et Bartram, J. (eds.), *Toxic cyanobacteria in water*, London, 347-367.
33. Huang, W., Chu, H., Dong, B., 2012. Characteristics of algogenic organic matter generated under different nutrient conditions and subsequent impact on microfiltration membrane fouling. *Desalination* 293, 104-111.
34. Chon, K., Cho, J., Shon, H.K., 2013. Advanced characterization of algogenic organic matter, bacterial organic matter, humic acids and fulvic acids. *Water Science and Technology* 67(10), 2228-2235.
35. Edzwald, J.K., 1993. Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. *Water Science & Technology* 27(11), 21-35.
36. Penru, Y., Simon, F.X., Guastalli, A. R., Esplugas, S., Llorens, J., Baig, S., 2013. Characterization of natural organic matter from Mediterranean coastal seawater. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 62(1), 42-51.
37. Chróst, R.J., Münster, U., Rai, H., Albrecht, D., Witzel, P. K., Overbeck, J., 1989. Photosynthetic production and exoenzymatic degradation of organic matter in the euphotic zone of a eutrophic lake. *Journal of Plankton Research* 11(2), 223-242.
38. Lewin, R.A., 1956. Extracellular polysaccharides of green algae. *Canadian Journal of Microbiology*, 2(7), 665-672.
39. Myklestad, S. M., 1995. Release of extracellular products by phytoplankton with special emphasis on polysaccharides. *The Science of Total Environment* 165, 155-164.
40. Maksimova, I. V., Bratkovskaya, L., B.I Plekhanov. S. E., 2004. Extracellular Carbohydrates and Polysaccharides of the AIGA *Chlorella pyrenoidosa* Chick S-39. *Biology Bulletin* 31(2), 175-181.
41. Kong, Y., Zhu, L., Zou, P., Qi, J., Yang, Q. Song, L., Xu, X., 2014. Isolation and characterization of dissolved organic matter fractions from antialgal products of *Microcystis aeruginosa*. *Environmental Science and Pollution Research* 21(5), 3946-3954.
42. Wang, W.S., Tischer, R.G, 1973. Study of the extracellular polysaccharides produced by a blue-green alga, *Anabaena flos-aquae* A-37. *Archiv für Mikrobiologie* 91(1), 77-81.
43. Pivokonský, M., Polášek, P., Pivokonská, L., Tomášková, H., 2009a. Optimized reaction conditions for removal of cellular organic matter of *Microcystis aeruginosa* during the destabilization and aggregation process using ferric sulfate in water purification. *Water Environment Research* 81(5), 514-522.
44. Pivokonský, M. Pivokonská, L., Bäumeltová, J., Bubáková, P., 2009b. The effect of cellular organic matter produced by cyanobacteria *Microcystis aeruginosa* on water purification. *Journal of Hydrology and Hydromechanics* 57(2), 121-129.
45. Pivokonský, M., Šafaříková, J., Bubáková, P., Pivokonská, L., 2012. Coagulation of peptides and proteins produced by *Microcystis aeruginosa*: Interaction mechanisms

- and the effect of Fe-peptide/protein complexes formation. *Water Research* 46(17), 5583-5590.
46. Bernhardt, H., Hoyer, O., Schell, H., Lüsse, B., 1985. Reaction mechanisms involved in the influence of allogenetic matter on flocculation. *Zeitschrift für Wasser und Abwasserforschung* 18(1), 18-30.
 47. Bernhardt, H., Lüsse, B., Hoyer, O., 1986. The addition of calcium to reduce the impairment of flocculation by allogenetic organic matter. *Zeitschrift für Wasser und Abwasserforschung* 19, 219-228.
 48. Bernhardt, H., Clasen, J., 1991. Flocculation of microorganisms. *J. Water SRT – Aqua* 40 (2), 76-87.
 49. Bernhardt, H., Shell, H., Hoyer, O., Lüsse, B., 1991. Influence of allogenetic organic substances on flocculation and filtration. *WISA* 1, 41-57.
 50. Strycek, T., Acreman, J., Kerry, A., Leppard, G.G., Nermut, M.V., Kushner, D.J., 1992. Extracellular fibril production by freshwater algae and cyanobacteria. *Microbial Ecology* 23(1), 53-74.
 51. Creighton, T.E., 1993. *Proteins: Structures and Molecular Properties*, second ed. W.H. Freeman and Company, New York, p. 507.
 52. Bache, D.H., Gregory, R., 2007. *Flocks in Water Treatment*, IWA Publishing, London, p. 297.
 53. Widrig, D.L., Gray, K.A., McAuliffe, K.S., 1996. Removal of algal-derived organic material by preozonation and coagulation: Monitoring changes in organic quality by pyrolysis-GC-MS. *Water Research* 30(11), 2621-2632.
 54. Edzwald, J.K., Haarhoff, J., 2011. Seawater pretreatment for reverse osmosis: Chemistry, contaminants, and coagulation. *Water Research* 45(17), 5428-5440.
 55. Paralkar, A., Edzwald, J.K., 1996. Effect of ozone on EOM and coagulation. *J. Am. Water Works Assoc.* 88(4), 143-154.
 56. Takaara, T., Sano, D., Masago, Y., Omura, T., 2010. Surface-retained organic matter of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminium chloride in drinking water treatment. *Water Research* 44(13), 3781-3786.
 57. Kaplan, D., Christiaen, D., Arad, S., 1987. Chelating Properties of Extracellular Polysaccharides from *Chlorella* spp. *Applied and environmental microbiology* 53(12), 2953-2956.
 58. Kratochvil, D., Volesky, B., 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *TibTech* 16, 291-300.
 59. Hamdy, A.A., 2000. Biosorption of Heavy Metals by Marine Algae. *Current Microbiology* 41, 232-238.
 60. Seely, G.R.R., Hart, L., 1976. Binding of aluminum and aluminum alizarin to alginate. *Macromolecules* 9(3), 483-489.
 61. Gregor, J.E., Fenton, E., Brokenshire, G., Van Den Brink, P., O'Sullivan, B., 1996. Interactions of calcium and aluminium ions with alginate. *Water Research* 30(6), 1319-1324.
 62. Takaara, T., Sano, D., Konno, H., Omura, T., 2005. Affinity isolation of algal organic matters able to form complex with aluminum coagulant. *Water Science & Technology: Water Supply* 4(5-6), 95-102.
 63. Sano, D., Ishifuji, S., Sato, Y., Imae, Y., Takaara, T., Masago, Y., Omura, T., 2011. Identification and characterization of coagulation inhibitor proteins derived from cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Chemosphere* 82(8), 1096-1102.
 64. Gyurcsik, B. Nagy, L., 2000. Carbohydrates as ligands: coordination equilibria and structure of the metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 203, 81-149.

