

# ADSORPCE NÍZKOMOLEKULÁRNÍCH ORGANICKÝCH LÁTEK PRODUKOVANÝCH FYTOPLANKTONEM NA GRANULOVANÉM AKTIVNÍM UHLÍ

**Mgr. Lenka Čermáková<sup>1,2)</sup>, RNDr. Lenka Pivokonská, Ph.D.<sup>1)</sup>,  
RNDr. Ivana Kopecká, Ph.D.<sup>1)</sup>, RNDr. Martin Pivokonský, Ph.D.<sup>1,2)</sup>,  
prof. Ing. Václav Janda, CSc.<sup>3)</sup>**

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

<sup>2)</sup> Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze,  
Albertov 6, 128 43 Praha 2

<sup>3)</sup> Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí,  
Technická 5, 166 28 Praha 6

## Abstrakt

Příspěvek se zabývá výzkumem adsorpce nízkomolekulárních organických látek produkovaných fytoplanktonem (AOM) na granulovaném aktivním uhlí (GAC), které jsou špatně odstranitelné konvenčními procesy úpravy vody založenými na koagulaci a flokulaci. Použity byly celulární peptidy (COM) o molekulové hmotnosti < 10 kDa izolované z AOM sinice *Microcystis aeruginosa*. Studována byla adsorpční kapacita pro uvedené látky na dvou druzích GAC – Picabiol 12x40 (PIC) a Filtrasorb TL 830 (FTL) a faktory ovlivňující adsorpční účinnost – pH a iontová síla (IS) roztoku. Výsledky prokázaly, že adsorpce peptidů i AMK je výrazně ovlivněna nábojovými poměry v systému, které závisí na pH roztoku. Pro obě GAC byla zjištěna rostoucí účinnost adsorpce COM peptidů s klesajícím pH. Dále bylo prokázáno, že vyšší iontová síla roztoku může vést k posílení adsorpce díky potlačení odpudivých sil mezi peptidy a povrchem testovaných GAC a mezi peptidy navzájem.

## Úvod

Povrchové vody užívané pro úpravu na vodu pitnou obsahují celou řadu organických látek přírodního původu (NOM) [1]. Kromě huminových látek (především huminové kyseliny a fulvokyseliny) jsou významnou součástí NOM také organické látky produkované sinicemi a řasami (AOM) [2,3,4]. Negativní dopad AOM na procesy úpravy pitné vody je všeobecně znám. Vzhledem k nárůstu eutrofizace vodního prostředí a následnému zvýšení populace fytoplanktonu tvoří AOM podstatnou část NOM v povrchových vodách, a hrají tak důležitou roli ve vodních ekosystémech i při následných procesech úpravy pitné vody [5]. Konvenční úprava vody založená na koagulaci znečišťujících příměsí má nízkou účinnost hlavně při odstraňování nízkomolekulární složky AOM (< 10 kDa) [6]. Přestože tento neodstranitelný podíl AOM způsobuje značné zatížení upravené vody zbytkovými koncentracemi DOC (Dissolved Organic Carbon) [7,8] a je prekurzorem tvorby řady karcinogenních halogenovaných organických sloučenin, především trihalogenmetanů – THM a halogenderivátů kyseliny octové – HAA vznikajících při desinfekci vody sloučeninami chloru [9,10], byla jeho účinné eliminaci věnována poměrně malá pozornost. Studie zabývající se adsorpcí nízkomolekulárních AOM prakticky neexistují, většina z nich je naopak zaměřena na odstraňování NOM huminového charakteru, které se však svými vlastnostmi od AOM zásadně liší [11,12]. Jedním ze způsobů, jak eliminovat nezkoagulovaný podíl AOM, je

adsorpce na aktivním uhlí (AC). Přestože zařazení adsorpce do procesu úpravy vody může odstraňování AOM z vody výrazně napomoci [13], studie zaměřené právě na adsorpci sinicových a řasových produktů (kromě cyanotoxinů) se doposud vyskytují jen výjimečně [14,15,16]. Tato studie se zabývá posouzením účinnosti adsorpce celulárních peptidů (COM) sinice *M. aeruginosa* o molekulové hmotnosti < 10 kDa na granulovaném aktivním uhlí (GAC) Picabiol 12x40 (PIC) a Filtrasorb TL 830 (FTL). Pozornost bude věnována studiu vlivu vlastností roztoku (pH a iontová síla (IS)) na adsorpci a identifikaci hlavních mechanismů a interakcí.

## Materiál a metodika

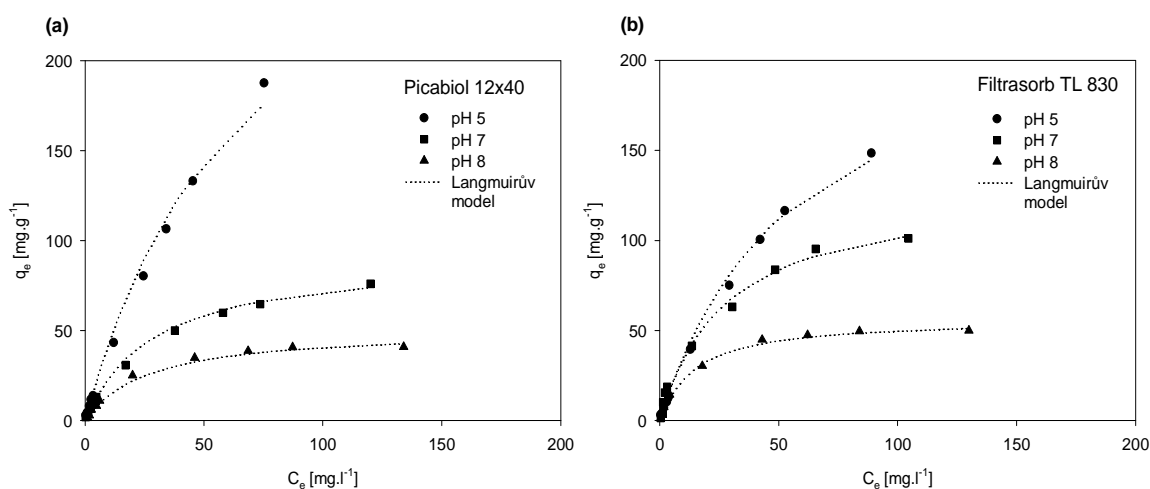
Při adsorpčních experimentech bylo použito granulované aktivní uhlí Picabiol 12x40 (Jacobi, Švédsko) a Filtrasorb TL 830 (Chemviron Carbon, Belgie). Tato GAC jsou běžně komerčně dostupná, určená pro účely úpravy pitné vody a podle informací poskytovaných výrobcí vhodná pro adsorpci přírodních organických látek. Za účelem zjištění vlivu vlastností roztoku, především pH a iontové síly, na adsorpci COM peptidů byly provedeny rovnovážné vsádkové experimenty. Zásobní roztok COM byl ředěn demineralizovanou vodou o alkalitě  $1,5 \text{ mmol.l}^{-1}$  (upravena pomocí  $0,125 \text{ M NaHCO}_3$ ) na požadované cílové koncentrace  $1-150 \text{ mg.l}^{-1}$  DOC. Výsledné roztoky o objemu 250 ml byly na zvolené hodnoty pH 5, 7 a 8 upraveny pomocí  $0,1 \text{ M}$  a  $2 \text{ M HCl}$  a  $0,1 \text{ M}$  a  $2 \text{ M NaOH}$ . Poté bylo k roztokům přidáno GAC PIC nebo FTL o dávce  $400 \text{ mg.l}^{-1}$  a k potlačení biologické aktivity byl přidán azid sodný. Pro zjištění vlivu iontové síly na proces adsorpce byla připravena také série sklenic o výsledné koncentraci elektrolytu  $\text{NaCl}$   $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  a  $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ . Takto připravené roztoky byly v borosilikátových lahvích (Simax, ČR) promíchávány magnetickým míchadlem o 100 ot./min. při teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 48 h až do ustavení rovnováhy. Následně byly vzorky za účelem odstranění částic uhlí filtrovány přes membránový filtr  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$  (Milipore, USA). Zbytkové koncentrace modelových látek po adsorpci látek byly měřeny jako obsah DOC prostřednictvím analyzátoru TOC- $V_{\text{CHP}}$  (Schimadzu Corporation, Japonsko). Ke všem koncentracím modelových látek byly připraveny a analyzovány i slepé vzorky bez adsorbentu.

## Výsledky a diskuze

### 1) Vliv pH roztoku na adsorpci COM peptidů

Adsorpční izotermy popisující adsorpční kapacitu obou typů GAC pro COM peptidy při různých hodnotách pH ukazuje obr. 1. Nejvyšší účinnosti adsorpce COM peptidů na obou druzích GAC bylo dosaženo při pH 5. S rostoucím pH množství adsorbovaných peptidů pro obě GAC postupně klesalo a minima dosáhlo při pH 8. Vyšší míra adsorpce při pH 5 byla zjištěna u GAC PIC (obr. 1a). Při této hodnotě pH převládá na povrchu PIC záporný náboj a peptidy nesou ve své struktuře velké množství kladně nabitých funkčních skupin ( $=\text{NH}_2^+$ ,  $\alpha\text{-NH}_3^+$ ,  $\epsilon\text{-NH}_3^+$ ). Mezi opačně nabitým povrchem PIC a peptidy tedy dochází k působení přitažlivých elektrostatických interakcí, což je pravděpodobně hlavní důvod vysoké adsorpční účinnosti za těchto podmínek. Podobných výsledků týkajících se vyšší míry adsorpce AOM při nízkých hodnotách pH bylo dosaženo i v jiných studiích [14,17]. S rostoucí hodnotou pH adsorpční kapacita PIC rychle klesá. Vlivem růstu pH dochází ke zvyšování množství záporného náboje na PIC (PIC je GAC s kyselým charakterem povrchu,  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 3,5$ ) a současně roste množství disociovaných karboxylových skupin ( $-\text{COOH}$ ) peptidů, což následně vede k působení odpudivých elektrostatických interakcí mezi oběma účastníky adsorpce. Zároveň také mohlo s nárůstem pH dojít ke změně konformace v molekulách peptidů. Původně kompaktní molekuly se mohly vlivem působení intramolekulárních interakcí mezi disociovanými skupinami dostat do rozloženého tvaru, což znesnadnilo jejich vstup do vnitřní struktury GAC a tím i snížilo míru účinnosti adsorpce [18]. V případě

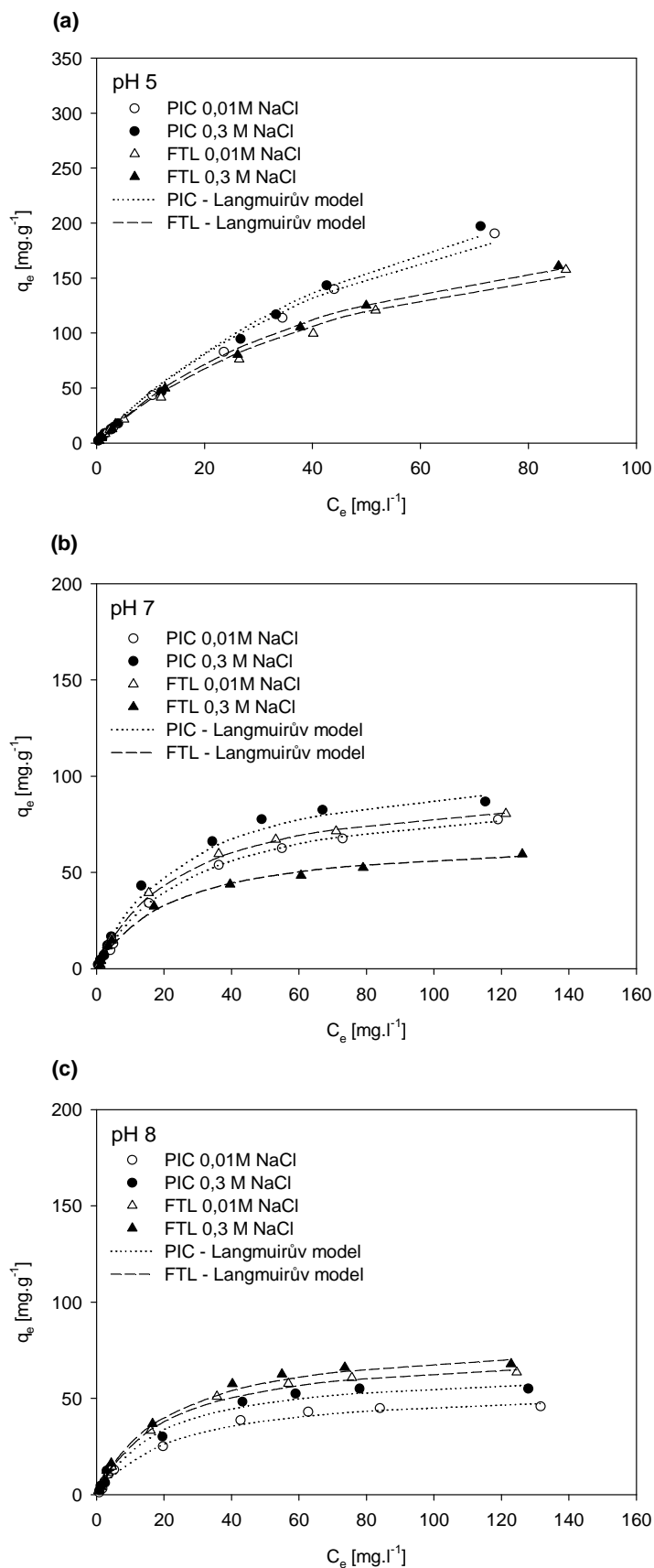
FTL (obr. 1b) byla nejvyšší adsorpční účinnost při pH 5 pravděpodobně způsobena přitažlivými elektrostatickými interakcemi mezi kladně nabitým povrchem GAC (FTL je GAC se zásaditým charakterem povrchu,  $pH_{pzc} = 8,6$ ) a disociovanými  $-COO^-$  skupinami peptidů. S růstem hodnot pH na 7 a 8 se kladný náboj na povrchu FTL postupně zmenšoval, čímž došlo k oslabení přitažlivých elektrostatických sil, a tedy i ke snížení míry adsorpce. Zatímco u pH 5 byla dosažena vyšší adsorpční kapacita u PIC, při pH 7 a 8 se větší množství COM peptidů sorbovalo na FTL. Pravděpodobně to je způsobeno tvorbou vodíkových vazeb mezi protonovanými centry na povrchu FTL a protonovanými funkčními skupinami peptidů. Účast interakcí prostřednictvím vodíkových vazeb na adsorpci nízkomolekulárních peptidů na granulovaném aktivním uhlí byla zjištěna i v jiných studiích [14,19].



**Obr. 1.** Adsorpční izotermy COM peptidů při různých hodnotách pH na GAC PIC (a) a FTL (b);  $C_e$  [ $mg.l^{-1}$ ] představuje rovnovážnou koncentraci peptidů v roztoku a  $q_e$  [ $mg.g^{-1}$ ] jejich koncentraci na povrchu GAC

## 2) Vliv iontové síly roztoku na adsorpci COM peptidů

Dalším důležitým faktorem ovlivňujícím účinnost adsorpce organických látek na aktivním uhlí je iontová síla roztoku (IS). Vlivem IS, která přímo ovlivňuje působení přitažlivých nebo odpudivých elektrostatických sil, může být adsorpční kapacita GAC v závislosti na vlastnostech roztoku snížena nebo zvýšena [20]. Izotermy adsorpce COM peptidů z roztoku se zvýšenou IS (0,01 M a 0,3 M NaCl) při pH 5 (obr. 2a), 7 (obr. 2b) a 8 (obr. 2c) jsou znázorněny na obr. 2. Je patrné, že vliv IS na adsorpci COM peptidů se mění v závislosti na hodnotě pH a na typu GAC. V případě PIC se míra adsorpce s rostoucí IS zvyšovala, přičemž trend poklesu účinnosti adsorpce s nárůstem hodnoty pH zůstal zachován stejně jako v případě testů s nulovou iontovou silou. Zvýšení míry adsorpce s nárůstem IS bylo pravděpodobně způsobeno odstíněním záporného náboje povrchu GAC PIC přidanými ionty soli, čímž došlo k omezení odpudivých elektrostatických interakcí mezi PIC a disociovanými funkčními skupinami COM peptidů (např.  $-COO^-$ ). Podobných výsledků, kdy byla při zvýšení IS roztoku zjištěna vyšší míra adsorpce organických látek, bylo dosaženo v několika studiích [21,22,23]. Bylo zjištěno, že zejména při vyšších povrchových koncentracích, kdy jsou molekuly peptidů v těsné blízkosti, mohou být intramolekulární odpudivé síly mezi jejich funkčními skupinami potlačeny přidanou solí. V důsledku toho pak dochází ke smrštění molekul peptidů a usnadnění jejich adsorpce [22]. U GAC FTL způsobilo zvýšení IS nárůst účinnosti adsorpce pouze při pH 5 (obr. 2a) a pH 8 (obr. 2c) a stejně jako v případě PIC byl pravděpodobně umožněn potlačením odpudivých sil, případně změnou konformace molekul [22]. Naopak při pH 7 byl vliv IS zcela opačný (obr. 2b).



**Obr. 2.** Adsorpční izotermie COM peptidů při nízké (0,01 M NaCl) a vysoké (0,3 M NaCl) iontové síle při pH 5 (a), pH 7 (b) a pH 8 (c);  $C_e$  [mg.l<sup>-1</sup>] představuje rovnovážnou koncentraci peptidů v roztoku a  $q_e$  [mg.g<sup>-1</sup>] jejich koncentraci na povrchu GAC

Účinnost adsorpce se v porovnání s testy bez IS výrazně snížila (cca o 20 % při 0,01 M NaCl a o cca 40 % při 0,3 M NaCl). Přidaná sůl patrně snížila působení přitažlivých elektrostatických sil mezi pozitivně nabitým povrchem FTL a disociovanými funkčními skupinami peptidů, a tím omezila adsorpci. Obdobných výsledků, kdy došlo vlivem zvýšení IS roztoku ke snížení účinnosti adsorpce organických látek na aktivním uhlí, bylo dosaženo i v jiných studiích [21,22,23].

## Závěr

Vysoké adsorpční kapacity bylo dosaženo u obou adsorbentů v kyselé oblasti pH, a to vlivem působení přitažlivých elektrostatických interakcí mezi opačně nabitými povrchy GAC a funkčními skupinami peptidů. Se zvyšující se hodnotou pH se pozitivní vliv přitažlivých elektrostatických sil zmenšoval a vedl ke snížení adsorbovaného množství peptidů na FTL. Podobný pokles byl pozorován i v případě PIC, a to vzhledem k velmi silným odpuzivým elektrostatickým silám mezi disociovanými funkčními skupinami GAC a peptidů, které jsou pravděpodobně spojeny s konformačními změnami molekul peptidů. Studie také potvrdila, že adsorpce peptidů je ovlivněna iontovou silou roztoku, a to v závislosti na použitém GAC. V případě PIC vedlo zvýšení iontové síly k nárůstu míry adsorpce peptidů při všech použitých hodnotách pH, a to vlivem zastínění elektrostatického odpuzování mezi zápornými náboji v systému. Adsorpce peptidů na FTL se zvýšením IS při pH 5 a pH 8 také vzrostla. Účinek IS byl zcela opačný při pH 7, kdy přidaná sůl oslabil přitažlivé síly mezi povrchem FTL a disociovanými funkčními skupinami peptidů, a tím zeslabil jejich adsorpci.

## Literatura

- [1] Leenheer, J.A., Croué, J.-P. (2003): Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science and 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] Pivokonský, M., Šafaříková, J., Barešová, M., Pivokonská, L., Kopecká, I. (2014): A comparison of character of algal extracellular versus cellular organic matter produced by cyanobacterium, diatom and green algae. *Water Research* 51 (15), 37-46.
- [4] Henderson, R.K., Baker, A., Parsons, S.A., Jefferson, B. (2008): Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. *Water Research* 42 (13), 3435-3445.
- [5] Her, N., Amy, G., Park, H.R., Song, M. (2004): Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling. *Water Research* 38 (6), 1427-1438.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.

- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Schreiber, B., Brinkmann, T., Schmalz, V., Worch, E. (2005): Adsorption of dissolved organic matter onto activated carbon—the influence of temperature, absorption wavelength, and molecular size. *Water Research* 39 (15), 3449-3456.
- [12] Wei, L., Zhao, Q., Xue, S., Jia, T. (2008): Removal and transformation of dissolved organic matter in secondary effluent during granular activated carbon treatment. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 9 (7), 994-1003.
- [13] Henderson, R.K., Parsons, S.A., Jefferson, B. (2008a): The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae. *Water Research* 42 (8-9), 1827-1845.
- [14] Hnat'uková, P., Kopecká, I., Pivokonský, M. (2011): Adsorption of cellular peptides of *Microcystis aeruginosa* and two herbicides onto activated carbon: Effect of surface charge and interactions. *Water Research* 45 (11), 3359-3368.
- [15] Zhang, K., Gao, N., Deng, Y., Shui, M., Tang, Y. (2011a): Granular activated carbon (GAC) adsorption of two algal odorants, dimethyltrisulfide and  $\beta$ -cyclocitral. *Desalination* 266 (1-3), 231-237.
- [16] Zhang, Y., Tian, J., Nan, J., Gao, S., Liang, H., Wang, M., Li, G. (2011b): Effect of PAC addition on immersed ultrafiltration for the treatment of algal-rich water. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2-3), 1415-1424.
- [17] Ho, L., Lambling, P., Bustamante, H., Duker, P., Newcombe, G. (2011): Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water Research* 45 (9), 2954-2964.
- [18] Gorham, J.M., Wnuk, J.D., Shin, M., Fairbrother, A. 2007: Adsorption of Natural Organic Matter onto Carbonaceous Surfaces: Atomic Force Microscopy Study. *Environmental Science and Technology* 41 (4), 1238-1244.
- [19] Yoon, J.Y., Kim, J.H., Kim, W.-S. (1999): The relationship of interaction forces in the protein adsorption onto polymeric microspheres. *Colloids and Surfaces A* 153 (1-3), 413-419.
- [20] Moreno-Castilla, C. (2004): Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42 (1), 83-94.
- [21] Newcombe, G., Drikas, M. (1997): Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* 35 (9), 1239-1250.
- [22] Bjelopavlic, M., Newcombe, G., Hayes, R. (1999): Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ionic strength, and pore volume distribution. *Journal of Colloid and Interface Science* 210 (2), 271-280.
- [23] Campinas, M., Rosa, M.J. (2006): The ionic strength effect on microcystin and natural organic matter surrogate adsorption onto PAC. *Journal of Colloid and Interface Science* 299 (2), 520-529.