

**UNIVERZITA KARLOVA**

**Přírodovědecká fakulta**

Ústav pro životní prostředí

Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i.

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: Environmentální vědy



**Mgr. Kateřina Fialová**

**Pokročilé metody odstraňování obtížně koagulovatelných látek při  
úpravě vody**

*Advanced removal methods of matter difficult to coagulate during  
drinking water treatment*

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

Vedoucí disertační práce: doc. RNDr. Martin Pivokonský, Ph.D.

Praha, 2023



## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně s využitím uvedené literatury a informací na něž odkazuji. Svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré (i přejaté) informace budou řádně ocitovány. Rovněž prohlašuji, že předložená práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného titulu.

## **Declaration**

I declare that I have prepared this thesis independently using the literature and information to which I refer. I authorize to its loan with the proviso that all (even received) information will be properly quoted. I also declare that this thesis or its substantial part has not been submitted for the award of different or the same academic title.

V Praze dne 20. 6. 2022

.....  
Mgr. Kateřina Fialová



## **Finanční podpora**

Výzkum, jehož výsledky jsou prezentovány v disertační práci, byl částečně podpořen institucionální podporou Akademi věd ČR [RVO: 67985874] a [MSM200321901] a dále byl financován výzkumnou infrastrukturou NanoEnviCz, podpořenou Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu č. LM2015073 a Technologickou agenturou ČR v rámci projektu TJ04000212. V neposlední řadě byl výzkum podpořen v rámci projektu Strategie AV21 AV ČR (VP20 – Voda pro život).

Disertační práce byla vypracována ve spolupráci s Ústavem pro hydrodynamiku Akademie věd České republiky, v. v. i.

## **Školitel**

doc. RNDr. Martin Pivokonský, Ph.D.

Ústav pro hydrodynamiku Akademie věd České republiky, v. v. i.



## **Poděkování**

Děkuji panu doc. RNDr. Martinu Pivokonskému, Ph.D. za ochotu, odborné a přátelské vedení a za podmínky, které mi byly pro vypracování této práce vytvořeny v Ústavu pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i.

Dále děkuji RNDr. Lence Čermákové, Ph.D. za čas, trpělivost a cenné rady, které mi pomohly při psaní této práce. Rovněž děkuji i všem ostatním kolegům a kolegyním z Ústavu pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i., bez nichž jako týmu by takový výzkum nebyl možný.

V neposlední řadě děkuji své rodině, která mě podporovala během celého mého studia.





## Seznam publikací

Disertační práce je založena na výsledcích prezentovaných v následujících 6 publikacích:

### Publikace 1

Fialová, K., Čermáková, L., Novotná, K., Motlochová, M., Šubrt, J., Pivokonský, M. (2021). Removal of manganese by adsorption onto newly synthesized TiO<sub>2</sub>-based adsorbent during drinking water treatment. *Environmental Technology* 44, 1322-1333.

*Kateřina Fialová se podílela na experimentální práci, vyhodnocování dat a psaní manuskriptu.*

### Publikace 2

Čermáková, L., Fialová, K., Kopecká, I., Barešová, M., Pivokonský, M. (2020). Investigating adsorption of model low-MW AOM components onto different types of activated carbon – influence of temperature and pH value. *Environmental Technology* 43 (8), 1152-1162.

*Kateřina Fialová se podílela na experimentální práci, vyhodnocování dat a na přípravě podkladů a psaní manuskriptu.*

### Publikace 3

Pivokonský, M., Kopecká, I., Čermáková, L., Fialová, K., Novotná, K., Cajthaml, T., Henderson, R. K., Pivokonská, L. (2021). Current knowledge in the field of algal organic matter adsorption onto activated carbon in drinking water treatment. *Science of The Total Environment* 799, 149455.

*Kateřina Fialová se podílela na přípravě podkladů a psaní manuskriptu.*

### Publikace 4

Drechsler, J., Semerád, J., Fialová, K., Prokopová, M., Cajthaml, T., Pivokonský, M., Janda, V. (2021). Výskyt a odstraňování per- a polyfluorovaných organických látek při úpravě pitné vody. *Chemické listy* 115, 291-294.

*Kateřina Fialová se podílela na experimentální práci a vyhodnocování dat.*

### Publikace 5

Prokopová, M., Fialová, K., Čermáková, L., Semerád, J., Pivokonský, M. (2022). Coagulation/flocculation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in drinking water

treatment. *Water Safety Conference 2022. Book of abstracts, online*. Narvik: UiT The Arctic University of Norway, 27-28.

*Kateřina Fialová se podílela na experimentální prci.*

## **Publikace 6**

Novotná, K., Pivokonsk, L., ˇermkov, L., Prokopová, M., Fialová, K., Pivokonsk, M. (2022). Continuous long-term monitoring of leaching from microplastics into ambient water – A multi-endpoint approach. *Journal of Hazardous Materials* 444, Part A, 130424.

*Kateřina Fialová se podílela na experimentální prci.*

## **Prohlášení o spolupráci na odborných publikacích**

Jménem dalších spoluautorů prohlašuji, že se Mgr. Kateřina Fialová významně podílela na výzkumu výše uvedených publikací. Rozsah jejího podílu je uveden u jednotlivých prací.

## **Declaration of cooperation on scientific publications**

On behalf of the other co-authors, I declare that Mgr. Kateřina Fialová contributed significantly to the preparation of the aforementioned publications. The extent of her participation in the individual papers is indicated in the list of publications.

V Praze dne 20. 6. 2023

.....  
doc. RNDr. Martin Pivokonský, Ph.D.



## Abstrakt

Úprava pitné vody je v dnešní době stále náročnější z důvodu rostoucího znečištění, ať už vlivem člověka či vlivem globálního oteplování. Voda se stává koktejlem látek, na které již konvenční proces úpravy vody založený na koagulaci/flokulaci často nestačí. Tato disertační práce se zabývá studiem pokročilých metod odstraňování obtížně koagulovatelných látek, zvláště pak adsorpcí, při úpravě vody. Zvláštní důraz je kladen na odstraňování manganu, látek produkovaných fytoplanktonem (AOM) a per- a polyfluorovaných alkylových sloučenin (PFAS). V souvislosti s antropogenními mikropolutanty byla pozornost věnována i jejich výskytu a interakcím ve vodním prostředí.

V rámci výzkumu byl syntetizován nový adsorbent na bázi  $\text{TiO}_2$  za účelem odstraňování  $\text{Mn}^{2+}$ . Vzhledem ke skutečnosti, že připravený adsorbent vykazoval vysokou účinnost odstranění  $\text{Mn}^{2+}$  v širokém rozsahu hodnot pH ve srovnání s konvenční metodou demanganizace, kde je pro účinné odstranění manganu potřeba dosáhnout velmi vysokých hodnot pH, může sloužit jako vhodná alternativní metoda demanganizace. V souvislosti s odstraňováním AOM byl zkoumán vliv vlastností roztoku na adsorpci na různé typy granulovaného aktivního uhlí (GAU). Bylo zjištěno, že účinnost adsorpce AOM je ovlivněna nejen charakterem adsorbované látky a použitého adsorbentu, ale dále také vlastnostmi roztoku jako jsou hodnota pH, iontová síla, teplota roztoku či přítomnost dalších látek. Rozsah, jakým tyto faktory ovlivňují účinnost adsorpce, je pak dán v závislosti na uplatňujících se mechanismech a interakcích mezi adsorbovanou látkou a použitým adsorbentem. Vedle výzkumu odstraňování AOM byla pozornost věnována i výskytu a posouzení účinnosti odstraňování PFAS. Bylo zjištěno, že tyto mikropolutanty se nacházejí nejen v povrchových, ale i v podzemních zdrojích surové vody a účinnost jejich odstranění při úpravě vody konvenčním způsobem je velmi nízká. Nedílnou součástí výzkumu odstraňování problematických látek z vody je i zkoumání nově objevených mikropolutantů. Za tímto účelem bylo zkoumáno uvolňování látek z mikroplastových částic (MP) do vody. Výsledky výzkumu ukázaly, že v řadě výluhů byl pozorován nárůst jak organického a anorganického uhlíku, tak i množství kovů. Navíc ve výluzích byly identifikovány i sloučeniny, které pro člověka představují zdravotní rizika např. ftalátové estery či karcinogenní bisphenol A.

### Klíčová slova

adsorpce, mangan, organické látky produkované fytoplanktonem (AOM), per- a polyfluorované alkylové sloučeniny (PFAS), mikroplasty (MP), úprava pitné vody



## **Abstract**

Nowadays, drinking water treatment (DWT) is becoming more and more challenging due to the increasing anthropogenic pollution as well as due to the impacts of climate change. Water sources commonly comprise a cocktail of undesirable substances, the removal of which by the conventional DWT process based on coagulation/flocculation is often insufficient. This dissertation deals with advanced removal methods, particularly adsorption, usable for difficult to coagulate substances during DWT. Particular emphasis is placed on removing manganese, algal organic matter (AOM), and per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS). Additionally, in the case of emerging anthropogenic pollutants, attention was also paid to their occurrence and interactions in water.

As part of the research, a new TiO<sub>2</sub>-based adsorbent was synthesized for Mn<sup>2+</sup> removal. Since the prepared adsorbent showed high Mn<sup>2+</sup> removal efficiency in a much wider range of pH values compared to the conventional demanganization method, which requires very high pH values, it could serve as a suitable alternative demanganization method. Regarding the removal of AOM, the influence of solution properties on its adsorption onto different types of granular activated carbon (GAC) was thoroughly investigated. It was found that the efficiency of AOM adsorption is governed not only by the nature of the adsorbate and the used adsorbent, but also by the pH value, ionic strength, and temperature of the solution, or the presence of other substances. The extent to which these factors affect adsorption efficiency depends on the applicable mechanisms and interactions between the adsorbate and the used adsorbent. In addition to the research on manganese and AOM removal, attention was also paid to the occurrence of PFAS and the assessment of their removal efficiency. It was found that these micropollutants are present not only in surface waters but also in underground water resources and that the efficiency of PFAS removal during conventional DWT is very low. An integral part of research on removing problematic substances from water is the investigation of emerging micropollutants. In this regard, the leaching of diverse substances from microplastics (MPs) to water was investigated. The results revealed the release of both organic and inorganic carbon and a range of metals from MPs, while some of the compounds tentatively identified in the leachates are considered harmful to human health, e.g., bisphenol A or phthalate esters.

## **Keywords**

adsorption, manganese, algal organic matter (AOM), per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS), microplastics (MPs), drinking water treatment (DWT)





## Obsah

Seznam publikací.....	9
Abstrakt .....	13
Abstract.....	15
Seznam použitých symbolů a zkratk .....	18
1 ÚVOD .....	19
2 LITERÁRNÍ REŠERŠE.....	21
2.1 Chemické složení vodních zdrojů s ohledem na jejich úpravu .....	21
2.1.1 Přírodní anorganické látky.....	21
2.1.2 Přírodní organické látky .....	22
2.1.3 Antropogenní mikropolutanty .....	25
2.2 Konvenční proces úpravy vody s obsahem přírodních látek a antropogenních mikropolutantů.....	28
2.3 Pokročilé metody odstraňování obtížně koagulovatelných látek při úpravě vody ....	31
2.3.1 Adsorpce přírodních anorganických látek.....	32
2.3.2 Adsorpce přírodních organických látek.....	34
2.3.3 Adsorpce antropogenních mikropolutantů .....	36
3 MOTIVACE A CÍLE PRÁCE .....	39
PUBLIKACE 1.....	41
PUBLIKACE 2.....	67
PUBLIKACE 3.....	87
PUBLIKACE 4.....	109
PUBLIKACE 5.....	115
PUBLIKACE 6.....	119
4 SHRUTÍ.....	139
5 ZÁVĚR A PRAKTICKÝ VÝZNAM PRÁCE .....	146
6 LITERATURA.....	149

## Seznam použitých symbolů a zkratek

- AMK – aminokyselina
- AU – aktivní uhlí (AC – Activated Carbon)
- AOM (Algal Organic Matter) – organické látky produkované fytoplanktonem
- COM (Cellular Organic Matter) – celulární organické látky
- DBPs (Disinfection By-Products) – vedlejší produkty desinfekce vody
- DOC (Dissolved Organic Carbon) – rozpuštěný organický uhlík
- DIC (Dissolved Inorganic Carbon) – rozpuštěný anorganický uhlík
- EOM (Extracellular Organic Matter) – extracelulární organické látky
- GAU – granulované aktivní uhlí (GAC – Granular Activated Carbon)
- HAAs (haloacetic acids) – halogenderiváty kyseliny octové
- IOM (Intracellular Organic Matter) – intracelulární organické látky
- MP – mikroplastové částice, mikroplasty
- NBR – nitrilbutadienový kaučuk (akrylonitril a kopolymer butadienu)
- NOM (Natural Organic Matter) – přírodní organické látky
- PC – polykarbonát
- PE – polyetylen
- PET – polyethylentereftalát
- PFAS (per- and polyfluoroalkyl substances) – per- a polyfluorované alkylové sloučeniny
- PFBA –perfluorbutanová kyselina
- PFBS –perfluorbutansulfonová kyselina
- PFOA – perfluorooktanová kyselina
- PFOS – perfluorooktansulfonát
- pH [-] – záporný dekadický logaritmus aktivity  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů
- PP – polypropylen
- PS – polystyren
- PUR – polyuretan
- PVC – polyvinylchlorid
- SOM (Surface-bounded Organic Matter) – organické látky vázané na povrchu buněk
- THMs (trihalomethanes) – trihalogenmethany

# 1 ÚVOD

Úprava vody je složité technologické odvětví, které je neustále pod tlakem celé řady faktorů. Klíčový faktor mající největší dopad na kvalitu surové, a tím i pitné vody, je její chemické složení, které je časově velmi proměnlivé.

V souvislosti s úpravou vody je z hlediska anorganických látek pozornost soustředěna na odstraňování hlinitokřemičitanů železa a manganu. Jedná se o látky, které jednak ovlivňují organoleptické vlastnosti vody, jednak v některých případech mohou způsobovat i vážné zdravotní komplikace. Nedávné studie potvrdily, že dlouhodobě zvýšený příjem manganu může urychlit nástup Parkinsonovy choroby (Alias a kol., 2019) nebo vést, zejména pak u dětí, ke kognitivním poruchám (Carriere a kol., 2011). Zatímco v minulosti z hlediska organických látek byla prakticky veškerá pozornost soustředěna na látky huminového charakteru, dnes se pozornost soustředí na látky produkované fytoplanktonem (AOM), jejichž koncentrace v důsledku eutrofizace a klimatické změny významně roste a místy může být i příčinou odstavení zdroje surové vody (Henderson a kol., 2008a; Zhang a kol., 2010). Přítomnost AOM ve vodě může způsobit řadu nežádoucích problémů, např. negativně ovlivňují organoleptické vlastnosti vody jako je barva, chuť či zápach (Zhang a kol., 2011), a často mají dopad i na samotný proces úpravy (Henderson a kol., 2008a; Pivokonský a kol., 2009b; 2012; Šafaříková a kol. 2013). Při hygienickém zabezpečení představují významné prekurzory tzv. vedlejších produktů desinfekce vody (DBPs – Disinfection by-products), konkrétně vysoce toxických thrihalegenmethanů (THM) a halogenderivátů kyseliny octové (HAA) (Oliver a Shindler, 1980; Reckhow a kol., 1990; Singer, 1999; Fang a kol., 2010; Yang a kol., 2011). Nejproblematictější je nízkomolekulární frakce AOM, např. aminokyseliny, které jsou díky svým vlastnostem konvenční metodou úpravy vody založenou na koagulaci/flokulaci obtížně odstranitelné (Pivokonský a kol., 2009a,b; Henderson et al., 2010). Vedle zmíněných přírodních organických látek jsou problematickou skupinou i organické antropogenní mikropolutanty. Mezi takové látky, které jsou v poslední době velmi diskutovaným tématem, a které představují jistá zdravotní rizika se řadí per- a polyfluorované alkylové sloučeniny (PFAS) (Fenton a kol., 2021). Vzhledem k jejich vlastnostem jsou hojně využívány jako surfaktanty, suroviny pro výrobu povrchově aktivních látek a produktů na ochranu povrchu aj. (Buck a kol., 2011), a tudíž se jejich koncentrace v životním prostředí rapidně zvyšuje. PFAS jsou perzistentní organické mikropolutanty, které jsou odolné vůči degradaci a biodegradaci a jsou schopné se akumulovat v životním prostředí i v živých organismech (Berhanu a kol., 2023). Některé studie dokonce odhalily jejich přítomnost v lidské krvi (Hansen a kol., 2001; Olsen a kol., 2003). Mimo jiné bylo zjištěno, že některé

PFAS mohou dokonce ovlivňovat endokrinní systém (Mokra, 2021). Výsledky výzkumu navíc ukazují, že konvenční proces úpravy vody je pro jejich eliminaci neúčinný (Rahman a kol., 2014; Lundgren, 2014). Další skupinou antropogenních mikropolutantů, jež představují nebezpečí pro životní prostředí a lidské zdraví, jsou mikroplasty (Rahman a kol., 2021). Ty se do životního prostředí a vody dostávají jako součást spotřebních výrobků (primární MP), nebo vznikají rozpadem plastového materiálu (sekundární MP), ke kterému dochází v důsledku působení biotických a abiotických faktorů (Mehra a kol., 2020; Zhang a kol., 2021). Na rozdíl od PFAS, které jsou při úpravě vody odstraňovány jen v omezené míře (Rahman a kol., 2014) s maximální účinností kolem 20 %, je možné MP odstranit s účinností až 87 % (Pivokonský a kol., 2018). Globální riziko však nepředstavují pouze samotné mikroplastové částice. Nedávný výzkum odhalil, že z plastového materiálu se mohou uvolňovat různá aditiva, např. karcinogenní bisfenol A, ftaláty, polybromované difenylethery, toxické kovy jako olovo, kadmium či antimon atd. (Shi a kol., 2021; Capolupo a kol., 2020; Hahladakis a kol., 2018).

Z výše popsaných důvodů je potřeba pružně reagovat na měnící se situaci, stávající technologie neustále zlepšovat a používané procesy optimalizovat v závislosti na kvalitě surové vody tak, aby byla zachována co nejvyšší kvalita vody pitné. Aby toto bylo možné, je zapotřebí na tuto problematiku pohlížet komplexně, porozumět jednotlivým procesům, probíhajícím mechanismům a interakcím, a zároveň znát vliv a rozsah jednotlivých faktorů, které v reálných podmínkách úpravy vody působí současně, a to buď synergicky či naopak antagonicky.

## 2 LITERÁRNÍ REŠERŠE

V následujících kapitolách jsou stručně shrnuty informace o chemickém složení vodních zdrojů s ohledem na jejich úpravu, konvenčním procesu úpravy vody s obsahem přírodních látek a antropogenních mikropolutantů i pokročilých metodách odstraňování obtížně koagulovatelných látek při úpravě vody. Detailněji je pak popsán proces adsorpce přírodních anorganických a organických látek i antropogenních mikropolutantů.

### 2.1 Chemické složení vodních zdrojů s ohledem na jejich úpravu

#### 2.1.1 Přírodní anorganické látky

Anorganické látky, nazývané též jako minerální se ve zdrojích vod vyskytují především jako kationty a anionty, některé se však mohou vyskytovat i v neiontové podobě. Nejzastoupenějšími kationty ve sladkých přírodních vodách jsou zpravidla  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , v rámci aniontů jsou nejzastoupenější  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  (Pitter, 2015). V povrchových vodách představují největší podíl anorganických látek hlinitokřemičitanové a jílové minerály (Schlesinger, 1997). Tyto látky se do povrchových vod dostávají zejména splachem z povodí. Hlinitokřemičitany představují v přírodních vodách nejčastější zdroj zákalu. Velikost těchto zákalotvorných částic se zpravidla pohybuje v rozmezí 0,1–40 mm (Polášek a Mutl, 1995; Pitter, 2015). Zákal sám o sobě nemusí vždy představovat přímá zdravotní rizika, v souvislosti s úpravou vody však může naznačovat přítomnost patogenních mikroorganismů. Jedná se především o důležitý estetický parametr, který uvádí hodnotu zákalu v tzv. nefelometrických jednotkách (NTU – Nephelometric Turbidity Unit), přičemž už hodnota 4 NTU je rozpoznatelná pouhým okem a již ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody, respektive její vzhled (WHO, 2017).

V souvislosti s úpravou vody jsou významnými anorganickými látkami právě hlinitokřemičitany, dále pak železo a mangan. Železo se v přírodních vodách vyskytuje zpravidla v kombinaci s manganem, protože mají podobné chemické vlastnosti (Hem, 1972). Tyto dva kovy se v přírodě vyskytují zcela přirozeně. Hlavním zdrojem železa ve vodě je přirozené zvětrávání hornin bohatých na železo jako hematit, goethit, magnetit či siderit (Sharma a kol., 2021). V podzemních vodách se železo vyskytuje především jako rozpuštěný dvoumocný kation  $\text{Fe}^{2+}$ , případně  $\text{Fe}^{3+}$ , které často tvoří komplexy s organickými sloučeninami (Zhai a kol., 2011). Koncentrace železa se v povrchové přírodní vodě pohybují v řádu nižších jednotek mg/l, v podzemní vodě bývá koncentrace mnohem vyšší, a to až o řád (Zhai a kol., 2011).

Koncentrace manganu bývají v porovnání s železem násobně nižší (Sharma a kol., 2021). V povrchových vodách se jeho koncentrace obvykle pohybují v rozsahu 1–200 µg/l (Barceloux, 1999). Vyšší koncentrace jsou pak spojovány s antropogenním znečištěním. V podzemní vodě, kde jsou anaerobní až anoxické podmínky, se mangan vyskytuje především jako rozpuštěný dvoumocný kation  $Mn^{2+}$  v koncentraci až o dva řády vyšší než v povrchových vodách (ATSDR, 2000; USGS, 2001). Nejčastějším zdrojem manganu ve vodě je rovněž zvětrávání manganonosných minerálů např. bixbyitu, manganitu, rodochrozitu a rodonitu, psilomelanu, či pyrolusitu (Sharma a kol., 2021).

Železo i mangan jsou považovány za anorganické kontaminanty především z toho důvodu, že jejich zvýšené koncentrace zhoršují organoleptické vlastnosti vody (Ellis a kol., 2000). Mangan je však nejen z pohledu úpravy vody ale i z toxikologického hlediska mnohem problematičtější. Bylo zjištěno, že zatímco prahová hodnota chuti železa je 0,12 mg/l (WHO, 1996), koncentrace manganu přesahující pouhých 0,1 mg/l již způsobuje znatelné zhoršení chuti a barvy vody a způsobuje skvrny na oblečení při praní (Griffin, 1960). Studie Bean (1994) dokonce uvádí, že při koncentraci manganu přesahující pouhých 0,02 mg/l se na povrchu potrubí mohou vytvářet inkrustace, které představují nežádoucí živný substrát pro rozvoj bakterií v distribuční síti (Casey, 2009). Nedávné studie potvrdily, že dlouhodobě zvýšený příjem manganu může urychlit nástup Parkinsonovy choroby (Alias a kol., 2019) nebo vést, zejména pak u dětí, ke kognitivním poruchám (Carriere a kol., 2011). Řada zemí z výše uvedených důvodů má stanoven hygienický limit pro mangan v pitné vodě na 0,05 mg/l, která by neměla pro člověka představovat zdravotní rizika (WHO, 2004).

### **2.1.2 Přírodní organické látky**

V přírodních sladkých vodách se kromě anorganických látek nacházejí i látky organické (NOM – Natural Organic Matter) (Newcombe a Drikas, 1997; Leenheer a Croué, 2003; Pivokonský a kol., 2006; Henderson a kol., 2008a, b; Matilainen a kol., 2011). Tyto látky se dělí na huminové látky a látky nehumínové povahy tzv. látky produkované fytoplanktonem (AOM). Tyto dvě skupiny se odlišují svým charakterem, který je dán jejich vznikem, původem, strukturou, molekulovou hmotností a vlastnostmi (Newcombe a Drikas, 1997; Bjelopavlic a kol., 1999; Pelekani a Snoyeink, 1999; Pivokonský a kol., 2006, 2014; Henderson a kol., 2008b; Zhang a kol., 2011; Šafaříková a kol., 2013). Huminové látky jsou alochtonního původu, do vody jsou uvolňovány z přilehlého okolí, zejména jako produkty degradace okolních terestrických ekosystémů, výluhy z půd a sedimentů, nebo rozkladem a splachem biologického materiálu (Selley, 2000). Jedná se zpravidla o vysokomolekulární,

polycyklické sloučeniny s množstvím funkčních skupin jejichž relativní molekulová hmotnost se pohybuje v řádu stovek až desítek tisíc Da (Leenheer a Croué, 2003). Tyto látky lze ve vodě najít ve formě jednotlivých molekul, supramolekulárních struktur spojených van der Walsovými silami nebo jako micelární koloidy (Wershaw, 1999; Piccolo, 2001). Zastoupení huminových látek v přirozených povrchových vodách bývalo dominantní (Cornel a kol., 1986). Dnes však na řadě míst dochází zejména v důsledku eutrofizace a globálního oteplování k prodlužování vegetačního období a nárůstu intenzity rozvoje fytoplanktonu, a tím k převaze AOM (Pivokonský a kol., 2016, 2019).

Látky produkované fytoplanktonem jsou autochtonního původu, do vody se dostávají jednak během života fytoplanktonu v důsledku metabolické činnosti jako tzv. extracelulární organické látky (EOM – Extracellular Organic Matter), jednak při odumírání v důsledku rozkladu jejich buněk jako tzv. celulárních organických látkách (COM – Cellular Organic Matter). Občas jsou COM dále rozdělovány na tzv. intracelulární látky (IOM – Intracellular Organic Matter) a látky vázané na povrchu buněk, tzv. SOM (Surface-bounded/retained Organic Matter) (Takaara a kol., 2007, Pivokonský a kol., 2014). Celkové složení AOM, závisí nejen na druhu a stáří organismu ale i na abiotických faktorech prostředí, např. hodnotě pH, teplotě, iontové síle, obsahu a dostupnosti živin a organických látek (Pivokonský a kol., 2006, 2014; Henderson a kol., 2008b; Leloup a kol., 2013; Huang a kol., 2012).

Důležitou charakteristikou AOM, zejména z pohledu úpravy vody, je jejich povrchový náboj (Barešová a kol., 2017; Hnatuková a kol., 2011; Načeradská a kol., 2019, Pivokonský a kol., 2015). Ten je dán přítomností funkčních skupin ( $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-SH$ ,  $-NH_2$ ,  $=NH$ ) a mírou jejich disociace, která je závislá na hodnotě pH vody (Creighton, 1993). Obecně se uvádí, že celkový náboj AOM je záporný v širokém rozsahu hodnot pH. Důležitým parametrem je také hustota náboje, která závisí na dalších faktorech, např. na druhu a růstové fázi fytoplanktonu (Bernhardt a kol., 1985; Henderson a kol., 2008b). Další významnou charakteristikou AOM je jejich molekulová hmotnost. Bylo zjištěno, že molekulová distribuce AOM je ve srovnání s huminovými látkami mnohem širší a pohybuje se od několik stovek Da do několika stovek tisíc Da. (Chrost a Faust, 1983; Pivokonský a kol., 2006, 2014; Henderson a kol., 2008b; Fang a kol., 2010; Huang a kol., 2012; Li a kol., 2012). Nízkomolekulární frakce AOM zahrnuje především meziprodukty metabolismu jako jsou aldehydy, uhlovodíky, aminy, kyselinu glykolovou, aminokyseliny a peptidy případně mono- a oligosacharidy (Nguyen a kol., 2005; Huang a kol., 2007a). Frakce s vyšší molekulovou hmotností ( $>10$  kDa) je tvořena převážně molekulami polypeptidů, jako jsou enzymy a jejich komponenty (Chrost a kol., 1989; Pivokonský a kol., 2014). Významnou část AOM pak tvoří vysokomolekulární biopolymery ( $>100$  kDa), jako jsou proteiny a polysacharidy (Chrost a Faust, 1983; Hoyer

a kol., 1985; Myklestad, 1995; Maksimova a kol., 2004; Henderson a kol., 2008b; Pivokonský a kol. 2014). Nejzastoupenější molekulové frakce v rámci EOM sinice *Microcystis aeruginosa* a řasy *Chlorella vulgaris* jsou látky s molekulovou hmotností >30 kDa a dále látky s molekulovou hmotností < 1 kDa (Henderson a kol., 2008b). V rámci studie Pivokonský a kol. (2014) pak byla molekulová frakce EOM *Microcystis aeruginosa* dále rozdělena na proteinovou a neproteinovou část, kdy v případě neproteinových látek se nejzastoupenější molekulová hmotnost pohybovala v rozmezí 1–3 kDa a dále se jednalo o látky s molekulovou hmotností >100 kDa. Obsah vysokomolekulárních neproteinových látek s věkem kultury roste (Pivokonský a kol., 2014). V případě proteinové složky EOM se nejzastoupenější molekulová frakce v exponenciální fázi růstu pohybuje v rozmezí 3–10 kDa a dále pak obsahuje látky s molekulovou hmotností <1 kDa a ve stacionární fázi růstu je nejzastoupenější molekulová frakce v rozmezí 3–10 kDa a >100 kDa. Obsah proteinové složky s věkem kultury rovněž roste ve prospěch vysokomolekulárních látek. Nejzastoupenější molekulovou frakcí v rámci COM sinice *Microcystis aeruginosa* je v případě neproteinových látek 0–1 kDa a >100 kDa, v případě proteinových látek pak 3–10 kDa a >100 kDa (Pivokonský a kol., 2014). Významnou molekulovou frakcí se v případě proteinové složky látek jeví dále frakce < 3 kDa (Hnatuková a kol., 2014).

V souvislosti s úpravou vody s obsahem AOM je důležitou charakteristikou i podíl hydrofilní (HPI) a hydrofobní (HPO) frakce. Výsledky mnoha studií se shodují, že v důsledku obecně vysokého podílu neproteinových látek obsažených v AOM převládá jejich hydrofilní charakter (Edzwald, 1993; Henderson a kol., 2008b; Maksimova a kol., 2004; Myklestad, 1995). V závislosti na druhu fytoplanktonu a jeho růstové fázi může hydrofilní frakce představovat 54–90 % (Her a kol., 2004; Henderson a kol., 2008a; Li a kol., 2012; Pivokonský a kol., 2014; Barešová a kol., 2017). Hydrofilní frakce AOM obsahuje zejména aminocukry, sacharidy, hydroxykyseliny, nízkomolekulární karboxylové kyseliny, alkylalkoholy, aldehydy nebo ketony (Edzwald, 1993; Penru a kol., 2013). Řazeny sem jsou však i další látky např. některé aminokyseliny jako glutamin, asparagin, lysin, arginin nebo kyselina glutamová a asparagová (Creighton, 1993). V porovnání s HPI, HPO obsahuje především uhlovodíky, vysokomolekulární mastné kyseliny, aromatické kyseliny a fenoly (Edzwald, 1993; Penru a kol., 2013).

Výsledky rozboru AOM ukázaly, že polysacharidy, oligosacharidy, monosacharidy, v menší míře pak proteiny a peptidy tvoří dominantní složku EOM (Pivokonský a kol., 2014), naopak v COM převažují proteiny, nabitě i neutrální polysacharidy, nukleové kyseliny a lipidy (Henderson a kol., 2008b). Peptidy a proteiny obsažené v AOM, především pak



v COM, jsou složeny z hydrofilních i hydrofobních aminokyselin. Literatura uvádí, že celková koncentrace peptidů, proteinů a aminokyselin ve vodě může, s ohledem na biologickou aktivitu, dosahovat až několika mg/l. Koncentrace volných aminokyselin pak ve vodě může dosahovat až 1000 µg/l (Thurman, 1985; Hong a kol., 2009). Tyto koncentrace nejsou nikterak vysoké, avšak díky svým vlastnostem jsou tyto látky obtížně odstranitelné a jejich přítomnost ve vodě může způsobit řadu nežádoucích problémů, např. negativně ovlivňují organoleptické vlastnosti vody jako je barva, chuť či zápach (Zhang a kol., 2011) a často mají dopad i na samotný proces úpravy (Henderson a kol., 2008; Pivokonský a kol., 2009b; 2012; Šafaříková a kol. 2013). Při hygienickém zabezpečení jsou právě nízkomolekulární aminokyseliny významnými prekurzory tzv. vedlejších produktů desinfekce vody (DBPs – Disinfection by-products) (Froese a kol., 1999; Freuze a kol., 2005; Zhu a kol., 2022), konkrétně vysoce toxických thrihalegenmethanů (THM) a halogenderivátů kyseliny octové (HAA) (Oliver a Shindler, 1980; Reckhow a kol., 1990; Singer, 1999; Fang a kol., 2010; Yang a kol., 2011).

### **2.1.3 Antropogenní mikropolutanty**

Antropogenní mikropolutanty jsou látky, které vznikají lidskou činností a v přírodě se samovolně nevyskytují. Mezi současné významné antropogenní mikropolutanty se řadí pesticidy, farmaka, látky obsažené v produktech osobní péče (López-Pacheco a kol., 2019; Bacci a Campo, 2022), per- a polyfluorované alkylové sloučeniny (PFAS) (Saawarn a kol., 2022; Bacci a Campo, 2022), či mikroplasty (MP) (Lambert a Wagner, 2017). Jako mikropolutanty jsou tyto látky označovány z toho důvodu, že se v životním prostředí vyskytují ve velmi nízkých koncentracích (Yang a kol., 2021). Jejich dopad na životní prostředí, zdraví živočichů a člověka je však významný (Bertrand a kol., 2023; Yang a kol., 2022).

V současné době mezi nejdiskutovanější antropogenní mikropolutanty se řadí per- a polyfluorované alkylové sloučeniny. Jedná se o skupinu kontaminantů, kam se řadí více než 4700 látek (Lim, 2019). Jsou tvořeny per- či polyfluorovaným uhlovodíkovým řetězcem s navázanými funkčními skupinami. Jedná se o látky, jež ovlivňují endokrinní systém, tzv. endokrinní disruptory, které mohou způsobovat významné fyziologické i behaviorální změny (Mokra, 2021). Jsou odolné vůči degradaci a biodegradaci, a mají vysokou schopnost bioakumulace (Berhanu a kol., 2023). Vzhledem k jejich unikátním fyzikálně-chemickým vlastnostem jako jsou chemická stabilita, hydrofobní a lipofobní povaha či tepelná stabilita, byly PFAS dosud hojně využívány jako surfaktanty, suroviny pro výrobu povrchově aktivních

látek a produktů na ochranu povrchu aj. (Buck a kol., 2011). Vzhledem ke skutečnosti, že se jedná o látky perzistentní, bioakumulativní a některé i toxické (Fenton a kol., 2021), řada z nich byla zařazena na seznam tzv. perzistentních organických polutantů a podléhá jistým restrikcím z hlediska jejich výroby, či používání (Ahrens, 2011). Jejich přítomnost však byla i přesto prokázána nejen ve všech složkách životního prostředí (voda, vzduch, půda), ale i v potravinách či pitné vodě (Liu a kol., 2010; Banzhaf a kol., 2017; Manojkumar a kol., 2023; Piva a kol., 2023; Pelch a kol., 2023). Autoři studií Hansen a kol. (2001) a Olsen a kol. (2003) dokonce zjistili přítomnost PFAS v lidské krvi.

Zatímco velké pozornosti se nejen z pohledu toxikologie dostává dvěma zástupcům PFAS, konkrétně perfluorooktansulfonové kyselině (PFOS) a perfluorooktanová kyselině (PFOA), jejichž účinky na člověka jsou již relativně dobře popsány (National Toxicology Program, 2016), u řady dalších jsou dopady, toxicita i mechanismy působení zcela neobjasněné. Podle dosavadního výzkumu sledující výskyt PFOS a PFOA ve vodě, jsou tyto látky hojně rozšířeny na různých kontinentech, a to bez ohledu na vzdálenost od potenciálního zdroje znečištění (Kurwadkar a kol., 2022). To lze vysvětlit právě schopností dálkového atmosférického transportu. Bylo zjištěno, že koncentrace jednotlivých PFAS se pak různí v závislosti na kontinentu či zemi (Phong a kol., 2020). Suma koncentrací PFOS a PFOA detekovaných v povrchových zdrojích vod v Evropě se nejčastěji pohybuje v rozmezí 10–100 ng/l. Dalšími často detekovanými PFAS jsou PFHpA, PFOA, PFNA a PFBS (Podder a kol., 2021). Koncentrace těchto látek však mohou být i výrazně vyšší. Jako příklad lze uvést studii Gyllenhammar a kol. (2015), která uvádí, že koncentrace PFAS naměřené v podzemním zdroji vody ve švédské Uppsale překračovaly i 1000 ng/l. Tyto extrémní koncentrace byly s největší pravděpodobností způsobeny požárními pěnamy používanými v areálu vojenského letiště fungující jako výcvikové středisko protipožárními ochrany. Koncentrace PFAS detekované v upravené vodě se v rámci jednotlivých zemí se rovněž velmi různí. Například v Číně dosahovaly koncentrace PFAS v pitné vodě až 100 ng/l, zatímco ve Vietnamu se pohybovaly kolem 1 ng/l (Phong a kol., 2020). V Evropě, konkrétně v České republice byly v největší míře v upravené vodě detekovány PFNA v 88 % vzorků analyzované pitné vody s koncentrací v rozsahu 0,03–13,30 ng/l. Dále byl detekován PFDA v 87 % případů vzorků s koncentrací v rozsahu 0,04–35,50 ng/l, PFHxA v 70 % případů s koncentrací v rozsahu 0,48–97,70 ng/l a PFBS v 70 % případů s koncentrací v rozsahu 0,09–3,10 ng/l (Jurikova a kol., 2022). Dále bylo analyzováno množství PFAS obsažené v balené vodě. Bylo zjištěno, že v 10 případech z 31 analyzovaných druhů balených vod (všechny pocházející z přírodních

podzemních zdrojů vod v rámci ČR) obsahovaly PFAS, a to v celkovém množství až 4,48 ng/l (Jurikova a kol., 2022).

Přítomnost PFAS ve zdrojích vody představuje vzhledem k jejich vlastnostem nejen vysoká environmentální ale i zdravotní rizika. Množství PFAS detekované v různých vzorcích pitné vody pak ukazuje na skutečnost, že jsou tyto látky konvenční úpravou obtížně odstranitelné což představuje jistá zdravotní rizika.

Za další významné antropogenní mikropolutanty jsou považovány mikroplasty. Ty se do životního prostředí a vody dostávají jako součást spotřebních výrobků, nebo vznikají rozpadem plastového materiálu, ke kterému dochází v důsledku působení biotických a abiotických faktorů (Mehra a kol., 2020; Zhang a kol., 2021). Obdobně jako PFAS i MP byly nalezeny ve všech složkách životního prostředí (Hamid a kol., 2018; Surendran a kol., 2023; O'Brien a kol., 2023), kde se mohou akumulovat a skrz potravní řetězec dostávat a bioakumulovat v tělech živočichů (Gall a Thompson, 2015; Santillo a kol., 2017). Tam, jak uvádí odborná literatura, představují vážná zdravotní rizika (Chen a kol., 2019; Collignon a kol., 2014). Řada studií objevila mikroplastové částice i v potravinách, pitné vodě (Akhbarizadeh a kol., 2019; Pivokonský a kol., 2019), či krvi člověka (Leslie a kol., 2022; Kutralam-Muniasamy a kol., 2023).

Koncentrace plastových částic v povrchových vodách se značně liší v jednotlivých oblastech. To je způsobeno jednak odlišnými vlivy prostředí, jednak antropogenními vlivy (Hamid a kol., 2018). V odborné literatuře je možné najít i významné rozdíly v rámci jedné lokality, což je způsobeno nejednotnou metodikou vzorkování MP a jejich analýzy (Uurasjärvi a kol., 2020; Novotná a kol., 2019). V rámci souhrnné studie Dusaucy a kol. (2021) byly zhodnoceny výsledky studií posuzujících celkem 98 jezer po celém světě z hlediska množství MP. Bylo zjištěno, že MP se nacházely v každém zkoumaném vzorku, přičemž nejvyšších koncentrací MP bylo dosaženo v oblastech s vyšší antropogenní aktivitou a to až 34 000 MP/m<sup>3</sup> (Dusaucy a kol., 2021). Řada studií se zabývala kvantifikací MP obsažených v pitné a balené vodě. Výsledky ukazují, že v obou případech je voda MP kontaminována (Oßmann, 2018; Pivokonský a kol., 2018; Novotná a kol., 2019). Koncentrace MP detekovaných v pitné vodě na území ČR se pohybovaly v rozmezí od 338 ± 76 do 628 ± 28 MP/l (Pivokonský a kol., 2018). Výsledky analýzy zkoumající množství MP nacházejících se ve vybraných balených vodách prodávaných v Číně ukázaly, že průměrná koncentrace MP v balené vodě byla 72 ± 44 MP/l (Li a kol., 2023). To je dokonce více, než bylo naměřeno v tavní kohoutkové vodě, a to 49 ± 17 MP/l (Li a kol., 2023). Tento fakt by mohl naznačovat, že dochází k uvolňování mikroplastových částic ze samotné plastové láhve (Muhib a kol., 2023). Kromě množství MP částic se dále řeší jejich materiál, morfologie

a velikost. Mezi nejčastěji identifikované materiály patří polyethylentereftalát (PET), polypropylen (PP) a polyethylen (PE) o velikosti 1–10  $\mu\text{m}$  (Pivokonský a kol., 2018). Mezi nejčastěji identifikované tvary MP patří fragmenty, případně vlákna (Novotná a kol., 2019).

Plastový materiál je syntetický organický polymer s množstvím aditiv. Bylo zjištěno, že tato aditiva, která se do plastových materiálů přidávají (např. změkčovadla, stabilizátory, kluzná činidla, plniva, výztuhy příp. retardéry hoření), mohou tvořit až 70 % hmotnosti plastového materiálu (Hahladakis a kol., 2018). Mezi tyto přísady patří např. bisfenol A, ftaláty, polybromované difenylethery, těžké kovy jako olovo, kadmium atd. Řada studií zjistila, že tato aditiva včetně toxických sloučenin jako např. výše zmíněný bisfenol A (Shi a kol., 2021), případně toxické kovy, jako je olovo nebo antimon (Capolupo a kol., 2020) se mohou postupně uvolňovat do vody. Potenciální uvolňování těchto škodlivých látek z MP je proto jednou z globálních hrozeb vyplývajících z přítomnosti MP v životním prostředí (Hahladakis a kol., 2018). V některých případech již víme, o jaké látky se jedná, ve spoustě dalších případů však nikoli. Lze však předpokládat, že tyto látky budou vzhledem k jejich povaze toxické a obtížně odstranitelné. Z tohoto důvodu je nutný výzkum vyluhování z různých plastových materiálů, aby bylo možné vyluhované látky identifikovat, kvantifikovat a případně na ně v dalším kroku zacílit optimalizaci úpravy vody, a tím snížit rizika spojená s konzumací pitné vody s obsahem jednak mikroplastových částic, jednak jejich vyluhů.

## **2.2 Konvenční proces úpravy vody s obsahem přírodních látek a antropogenních mikropolutantů**

Z pohledu úpravy vody mezi nejvýznamnější anorganické látky, jejichž přítomnost je v pitné vodě nežádoucí a jejichž koncentrace je nutné regulovat, patří hlinitokřemičitany, Fe a Mn. Zatímco hlinitokřemičitany a zákalotvorné částice se při úpravě vody odstraňují pomocí koagulace, která za optimalizovaných podmínek dosahuje vysoké účinnosti i >90 % (Ching a kol., 1994; Kim a Kang, 1998; Šafaříková a kol., 2013; 2019), odstranění železa a zejména pak manganu je problematictější. Konvenční úprava vody s obsahem Fe a Mn je založena na převedení jejich rozpuštěných iontů na nerozpuštěnou suspenzi, kterou lze v následujícím kroku úpravy odseparovat (Casey, 2009). Nejčastěji používanými metodami odželezňování a odmanganování je kombinace úpravy hodnoty pH a oxidace vzdušným kyslíkem či manganistanem draselným. Oxidací vzdušným kyslíkem je dosahováno mechanickým provzdušňováním. Zatímco tato metoda je pro odstranění železa zcela dostatečná, v případě manganu probíhá pomalu (Handa, 1970) a v silné závislosti na hodnotě pH (Hem, 1963), kdy by tato hodnota neměla klesnout pod 8,5. To může být pro řadu úpraven vody problematické.

K odstranění manganu z vody je možné využít také tzv. kontaktní filtraci, kdy se mangan katalyticky oxiduje a zachycuje ve filtračním loži preparovaném oxidem manganičitým (Jez-Walkowiak a kol., 2017). Další možností, jak dosáhnout oxidace rozpuštěného manganu je využití oxidačních účinků ozonu. Oxidační účinky ozonu jsou pak sice vysoké, ale provoz generátoru ozonu je energeticky nákladný, což rovněž představuje komplikace zejména pro menší úpravný vody (Kurtz a kol., 2009). Z tohoto důvodu by bylo vhodné, najít alternativní způsob úpravy vody s obsahem manganu, který by byl jednak účinný, jednak ekonomicky přijatelnější.

Pro organické látky přírodního původu je stěžejní technologií úpravy vody proces koagulace. V závislosti na nadávkování koagulačního činidla dochází k destabilizaci rozpuštěných, koloidních a makromolekulárních částic, které jsou následně shlukovány do větších celků, tzv. agregátů, které lze v následujícím separačním kroku snadno odstranit (Duan a Gregory, 2003, Sharp a kol., 2006; Oriekhova a Stoll, 2014; Sillanpaa a kol., 2018). Účinnost odstranění organických znečišťujících látek je závislá na řadě faktorů, jedním z klíčových je hodnota koagulačního pH (Yang a kol., 2010; Načeradská a kol., 2019). Ta ovlivňuje nábojové poměry v celém systému, tedy disociaci/protonizaci funkčních skupin přítomných ve znečišťujících příměsích, i stupeň hydrolyzy koagulačního činidla. V závislosti na dominantní formě koagulačního činidla se pak v procesu koagulace uplatňují odlišné mechanismy. Výsledky ukazují, že hodnota pH účinného odstraňování jednotlivých přírodních organických látek, případně anorganických nečistot a jejich směsí se výrazně liší (Načeradská a kol., 2019). Optimalizace podmínek procesu koagulace/flokulace je z hlediska úpravy hodnoty pH při úpravě vody zcela zásadní. Hodnota pH vody však není jediným ovlivňujícím faktorem, dalšími neméně důležitými jsou typ a dávka koagulačního činidla, teplota vody, hydrodynamické podmínky, jako jsou velikost a distribuce gradientu rychlosti při tvorbě agregátů atd.

Výsledky některých studií ukazují, že obecně vyšší účinnosti odstranění dosahují látky s vyšší molekulovou hmotností případně hydrofobního charakteru než látky nízkomolekulární nebo látky s hydrofilním charakterem (Matilainen a kol., 2010). Dále je známo, že v některých případech může být proces koagulace/flokulace narušen tvorbou rozpuštěných komplexů mezi kovy a organickými látkami (Lu a kol., 1999; Cheng, 2002). Tento jev byl rovněž pozorován při koagulaci COM peptidů izolovaných ze sinice *Microcystis aeruginosa* a částic kaolinu při hodnotě pH 6,8 v případě použití hlinitého koagulantu a při hodnotě pH 6 v případě použití železitého koagulantu (Šafaříková a kol., 2013). Na druhou stranu bylo zjištěno, že při hodnotě pH <6 v případě použití železitého koagulantu a pH <6,5 v případě použití hlinitého koagulantu, mohou COM peptidy zvýšit účinnost odstranění zákalu

(Šafaříková a kol., 2013). Z výsledků odborné literatury vyplývá, že účinnost odstraňování EOM se při optimalizovaných podmínkách obvykle pohybuje v rozmezí 20–70 % (Henderson a kol., 2010; Zhao a kol., 2020), účinnost odstraňování COM pak dosahuje maximálně 55 % (Barešová a kol., 2017, 2020; Guo a kol., 2017; Pivokonský, a kol., 2009a,b; Zhao a kol., 2020). Zbytkové koncentrace těchto látek pak mohou jednak ovlivňovat organoleptické vlastnosti vody (Dixon a kol., 2010; Zhang a kol., 2010; Li a kol., 2012), jednak sloužit jako zdroj biodegradabilního uhlíku pro rozvoj bakterií (Gagnon a kol., 2000), dále zvyšují spotřebu desinfekčních činidel (Hureiki a kol., 1994) a zároveň slouží jako prekurzory tvorby DBPs (Froese a kol., 1999; Freuze a kol., 2005; Oliver a Shindler, 1980; Reckhow a kol., 1990; Singer, 1999; Fang a kol., 2010; Yang a kol., 2011). Z těchto důvodů je zřejmé, že do procesu úpravy vody je nutné zařadit další technologický krok, aby k výše popsaným nežádoucím vlivům nedošlo.

Stejně jako přírodní organické látky jsou odstraňovány i antropogenní mikropolutanty. Avšak vzhledem k jejich vlastnostem (nízká koncentrace, nízká molekulová hmotnost, zpravidla hydrofilní charakter) jsou tyto látky procesem koagulace odstraňovány jen v omezené míře (Rahman a kol., 2014). Maximální účinnost odstranění PFAS s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem jako jsou PFOS a PFOA dosahuje v případě použití síranu hlinitého zhruba 20 % (Xiao a kol., 2013) zatímco PFAS s krátkým uhlovodíkovým řetězcem jako jsou PFBS a PFBA jsou odstraňovány pomocí koagulace chloridem železitým s účinností pouze kolem 2 % (Lundgren, 2014). Vyšší účinnosti odstraňování PFAS lze dosáhnout zvýšením dávky koagulačního činidla, čímž dojde ke změně mechanismu koagulace/flokulace k tzv. enmeshmentu, kdy dochází k odstraňování dané látky zachycováním ve sraženině (Pramanik a kol., 2015). Nutno však dodat, že tento způsob je neekonomický a řada studií, jež dosahuje těchto účinností nezohledňuje zbytkové koncentrace koagulačního činidla, které by mohly být i velmi vysoké. Naopak výzkum odstraňování MP ukázal, že ačkoli proces úpravy není na jejich odstraňování optimalizován, jsou tyto částice během celého procesu úpravy vody odstraňovány s účinností až 87 % (Pivokonský a kol., 2018), přičemž samotnou koagulací lze odstranit až 62 % (Pivokonský a kol., 2020). To je, na rozdíl od PFAS, poměrně vysoká účinnost, avšak riziko nepředstavují jen samotné částice, ale i látky, které se z nich mohou uvolňovat, a o kterých toho dosud není příliš známo. Lze však předpokládat, že budou rovněž problematicky odstranitelné.

## 2.3 Pokročilé metody odstraňování obtížně koagulovatelných látek při úpravě vody

Mezi obtížně koagulovatelné látky lze zařadit prakticky veškeré organické látky s nízkou molekulovou hmotností, bez ohledu na to, zda se jedná o přírodní látky huminového, nebo nehuminového charakteru, či antropogenní mikropolutanty (Matilainen a kol., 2002; Pivokonský a kol., 2009a,b, 2012; Julio a kol., 2011; Šafaříková a kol., 2013). Některé studie dokazují, že k jejich odstranění během konvenční úpravy vody nedochází ani za optimalizovaných podmínek, případně jsou odstraňovány jen s velmi malou účinností (Bernhardt a kol., 1985; Henderson a kol., 2010; Takaara a kol., 2010; Ma a kol., 2012; Pivokonský a kol., 2012; Rahman a kol., 2014). Např. za optimálních podmínek koagulace může být odstraněno nanejvýš 25 % nízkomolekulární neproteinové frakce celulárních AOM izolovaných ze zelené řasy *Chlorella vulgaris* (Načeradská a kol., 2019), nebo pouhých 18, 25 a 50 % EOM izolovaných ze sinice rodu *Microcystis aeruginosa*, a zelených řas *Scenedesmus quadricauda* a *Dictyosphaerium pulchellum* pak (Widrig a kol., (1996). Z hlediska obtížně koagulovatelných antropogenních mikropolutantů lze jmenovat per- a polyfluorované alkylové látky, konkrétně PFOS a PFOA jejichž účinnost odstranění konvenčním procesem koagulace dosahuje za optimalizovaných podmínek méně než 20 % (Xiao a kol., 2013) a PFBS či PFBA jejichž účinnost odstranění se pohybuje v řádu pouhých jednotek % (Lundgren, 2014).

Z důvodu nízké účinnosti odstranění výše zmíněných látek je nutné do procesu úpravy vody zařadit další technologický krok. Jedná se o pokročilé metody úpravy vody, mezi které se řadí pokročilé oxidační metody, membránová filtrace a adsorpce (Zularisam a kol., 2006; Momami, 2007; Momani a kol., 2008; Plakas a Karabelas, 2012b; Sillanpää a kol., 2018; Pivokonský a kol., 2021). V důsledku zhoršující se kvality surové vody je zařazení těchto technologií v rámci úpravy vody stále častější.

Důvodů, proč je potřeba tyto obtížně koagulovatelné látky z vody odstranit, je celá řada. Jednak mohou ovlivňovat organoleptické vlastnosti vody jako jsou barva, chuť nebo zápach (Zhang a kol., 2011; Li a kol., 2012), jednak mohou samy o sobě působit toxicky (Chow a kol., 1999; Hitzfeld a kol., 2000), dále zpravidla snižují účinnost odstranění dalších přítomných nežádoucích látek (Pivokonský a kol., 2006, 2012; Takaara a kol., 2007; Hnaťuková a kol., 2011; Šafaříková a kol., 2013), a také mohou sloužit jako živný substrát pro rozvoj nežádoucích mikroorganismů a bakterií (Gagnon a kol., 2000). V případě, že tyto látky v upravované vodě zůstanou, při hygienickém zabezpečení dojde k jejich nachlorování což má za následek vznik DBPs. Vzniklé DBPs jednak ovlivňují organoleptické vlastnosti

vody, konkrétně např. aldehydy či nitrily (Froese a kol., 1999; Freuze a kol., 2005), jednak jsou karcinogenní a působí toxicky, konkrétně např. chlorofom a dibromchlormethan ze skupiny THM nebo kyselina dichloroctová a kyselina trichloroctová ze skupiny HAA (Hoehn a kol., 1980; Trehy a kol., 1986; Hureiki a kol., 1994; Plummer a Edzwald, 2001; Kim a Yu, 2005; Nguyen a kol., 2005; Hong a kol., 2009; Huang a kol., 2009; Fang a kol., 2010; Li a kol., 2012).

Jednou z nejpoužívanějších pokročilých metod v oblasti úpravy vody je proces adsorpce. Ta je zpravidla zařazena za pískovou filtraci. K adsorpci lze využít celou řadu přírodních i syntetických materiálů amorfni i krystalické struktury. Mezi nejpoužívanější adsorpční materiály patří aktivní uhlí (AU), dále např. aktivní oxid hlinitý, silikagel, přírodní i syntetické hlinitokřemičitany, zeolity, chitosan, adsorbenty na bázi oxidu titaničitého, či různé modifikace stávajících sorbentů (Bhatnagar a kol., 2013; Yu a Han, 2015). V současné době vzniká mnoho studií, které vyvíjejí a testují účinnost nových, ekonomicky dostupných adsorpčních materiálů na odstraňování přírodních látek i antropogenních mikropolutantů (Djilani a kol., 2012; Chen a kol., 2017), ale i anorganických látek, zejména pak kovů či radionuklidů (Xu a kol., 2002; Kanna a kol., 2005; Barlokova a kol., 2019; Klementová a kol., 2017; Motlochová a kol., 2020). Existuje řada studií zabývajících se výzkumem adsorpce v souvislosti s odstraňováním např. pesticidů (Hnat'uková a kol., 2011; Salman a kol., 2011; Derylo-Marczewska a kol., 2018), farmak (Ahmed a kol., 2015; Hiew a kol., 2018), endokrinních disruptorů (Delgado a kol., 2012), průmyslových barviv (Djilani a kol., 2015) a mnoho dalších.

Tato disertační práce se věnuje primárně odstraňování obtížně koagulovatelných látek při úpravě vody právě pomocí procesu adsorpce, a proto je tomuto tématu věnována větší pozornost a rovněž následující podkapitoly - 2.3.1 Adsorpce přírodních anorganických látek, 2.3.2 Adsorpce přírodních organických látek a 2.3.3 Adsorpce antropogenních mikropolutantů.

### **2.3.1 Adsorpce přírodních anorganických látek**

Proces adsorpce se pro odstraňování anorganických látek při úpravě vody příliš nevyužívá. Je to z toho důvodu, že konvenční metoda odstraňování z pohledu úpravy vody nejvýznamnějších anorganických látek jako jsou hlinitokřemičitany a železo dosahuje vysoké účinnosti (Ching a kol., 1994; Kim a Kang, 1998; Šafaříková a kol., 2013; 2019). V případě konvenčního způsobu odstraňování manganu jsou však zde jisté limity, a proto se pozornost soustřeďuje na alternativní metody jeho odstraňování (Jeirani et al., 2015; Al-Jubouri



a Holmes, 2017; Alvarez-Bastida a kol., 2018; Fatemeh Seyedpour a kol., 2018; Rudi a kol., 2020).

Nejčastěji používanými sorbenty pro odstraňování obecně kovů z vody jsou zeolity či adsorbenty vyrobené z biologického materiálu (lignocelulózové odpady z agroprůmyslu), případně modifikované hydroxidy kovů či pryskyřice, které vykazují jednak vysokou adsorpční kapacitu, jednak náklady na jejich pořízení a provoz nejsou vysoké (Novikau, a Lujanienė, 2022; Velarde, a kol., 2023). Některé adsorbenty bývají modifikovány za účelem zvýšení jejich adsorpční kapacity či selektivity (Amalina a kol., 2022). Například výsledky studie Khobragade a Pal (2016), která se zabývala odstraňováním Mn pomocí adsorpce na modifikovaný oxid hlinitý ukazují, že za pouhých 30 minut byla dosažena adsorpční rovnováha, přičemž celková účinnost odstranění Mn se zvyšovala s rostoucí hodnotou pH v rozsahu 4–8 až na 62 %. Nejnižší účinnosti odstranění Mn bylo dosaženo při pH 4, a to necelých 44 % (Khobragade a Pal, 2016). Vysoké účinnosti odstranění Mn bylo dosaženo i pomocí biouhlí pocházejícího z datové palmy. Účinnost adsorpce Mn se zvyšovala s rostoucí hodnotou pH v rozmezí 2–7 ze 45 % až na 75 % (Fseha a kol., 2022). Zvyšující se účinnost adsorpce kovů se zvyšující se hodnotou reakčního pH potvrzují i další studie (Liu a kol., 2014; Savova a kol., 2003; Motlochová a kol., 2020; Sounthararajah a kol., 2015). Tento trend je vysvětlován snížením kompetičního vlivu vodíkových iontů vlivem zvýšení hodnoty pH (Zaha a kol., 2015; Fseha a kol., 2022), a dále příznivějším vlivem nábojových poměrů mezi adsorbátem a adsorbentem (Park a kol. 2016). Kromě vlivu hodnoty pH roztoku, která má zcela bezpochyby zásadní dopad na účinnost adsorpce, je důležité sledovat i vliv přítomných iontů. Bylo zjištěno, že přítomnost aniontů účinnost adsorpce kovů zvyšuje, zatímco přítomnost kationtů naopak účinnost odstraňování kovů snižuje, a to až o desítky % (Aranda-García a kol., 2020; Khobragade a Pal, 2016). To je možné zdůvodnit tím, že anionty v roztoku působí jako „vysolovací činidlo“, kdežto kationty kompetují s adsorbátem (kovem) o adsorpční místa (Khobragade a Pal, 2016).

V posledních letech se pozornost soustřeďuje na nanomateriály na bázi oxidu titaničitého, které dosahují vysokých účinností odstraňování kovů, ale třeba i radionuklidů (Kanna a kol., 2005; Sounthararajah a kol., 2015; Klementová a kol., 2017; Motlochová a kol., 2012, Nezami a kol., 2023). Výhodou těchto nanomateriálů je zpravidla jejich vysoká adsorpční kapacita a aplikovatelnost na širokou škálu látek. Adsorbenty na bázi TiO<sub>2</sub> fungují díky svým fyzikálně chemickým vlastnostem nejen na principu adsorpce ale navíc i na principu iontové výměny, což zvyšuje jejich celkovou účinnost (Li a kol., 2011; Klementová a kol., 2017; Motlochová a kol., 2012). Adsorbent na bázi TiO<sub>2</sub> byl použit za účelem zvýšení účinnosti adsorpce měďnatých, kadmenných a olovných kationtů na granulové aktivní uhlí

(GAU). Bylo zjištěno, že vyměněním pouhých 4 % GAU za adsorbent na bázi TiO<sub>2</sub> vedlo ke zvýšení účinnosti adsorpce jednotlivých kovů, a to až 82krát (Sountharajah a kol., 2015).

Na základě výsledků řady studií se použití adsorbentu na bázi TiO<sub>2</sub> jeví jako vhodná alternativa ke konvenčnímu procesu odstraňování kovů např. demanganizace i v rámci úpravy vody.

### 2.3.2 Adsorpce přírodních organických látek

Součástí přírodních organických látek jsou látky produkované fytoplanktonem. Těmto látkám, respektive jejich nízkomolekulární frakci, která je konvenčním způsobem obtížně odstranitelná, se dostává stále větší pozornosti z hlediska adsorpce při úpravě vody. Převážná většina studií zabývajících se adsorpcí AOM se doposud věnovala cyanotoxinům (např. microcystinu, saxitoxinu, nodularinu, aj.) (Pendleton a kol., 2001; Campinas a Rosa, 2006; Huang a kol., 2007; Ho a kol., 2011). Dále byla pozornost soustředěna na tzv. odoranty, respektive látky ovlivňující chuť a zápach vody (např. geosmin, 2-methylisoborneol,  $\beta$ -cyclocitral, aj.) (Wang a kol., 2020; Matsui a kol., 2012;2013;2015; Zoschke a kol., 2011). Studií zabývajících se pak adsorpcí AOM jako celku nebo jejich dílčími složkami, jako jsou aminokyseliny, peptidy, sacharidy a polysacharidy či amidy, není mnoho (Čermáková a kol., 2017; Kopecká a kol., 2014; Hnaťuková a kol., 2011; Jovič a kol., 2020; Li a kol., 2021; Park a kol., 2019).

Účinnost adsorpce AOM na AU je kromě charakteru znečišťující látky a vlastností použitého adsorbentu ovlivněna z velké části vlastnostmi roztoku, kde k adsorpci dochází. Mezi tyto vlastnosti patří hodnota pH roztoku, jeho iontová síla případně teplota. Samotný vliv hodnoty pH byl zkoumán v celé řadě studií (Pendleton a kol., 2001; Campinas and Rosa, 2006; Zhang a kol., 2011; Zhu a kol., 2016; Čermáková a kol., 2017), které se zpravidla shodují na tvrzení, že hodnota pH roztoku má v procesu adsorpce zcela zásadní vliv a lze ji tedy považovat za jeden z klíčových parametrů. Hodnota pH roztoku totiž ovlivňuje náboj obou účastníků adsorpce, tedy protonizaci/deprotonizaci funkčních skupin ( $-\text{NH}_3^+$ ,  $=\text{NH}_2^+$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{O}^-$ ) přítomných jednak na povrchu adsorbentu, jednak adsorbátu. Například zvýšení hodnoty pH roztoku z 5 na 8,5 při adsorpci COM peptidů izolovaných ze sinice rodu *Microcystic aeruginosa* vedlo ke snížení účinnosti jejich odstranění, a to o více než dvojnásobek (Hnaťuková a kol., 2011). Srovnatelné výsledky byly dosaženy i v dalších studiích (Kopecká a kol., 2014). Objevují se však i studie, které žádný vliv hodnoty pH na účinnost adsorpce ve svých experimentech nepozorovali, a to např. při zkoumání adsorpce geosminu, 2-methylisoborneolu nebo  $\beta$ -cyclocitralu na AU (Sugiura a kol., 1997; Graham a ko., 2000). Tuto skutečnost lze vysvětlit odlišnými nábojovými vlastnostmi obou adsorbátů.

Zatímco většina látek AOM ve vodě nese záporný náboj v širokém rozsahu hodnot pH, u výše zmíněných odorantů převažuje jejich neutrální forma, tudíž vliv hodnoty pH není tak výrazný (Zhang a kol., 2011).

Účinnost adsorpce AOM je dále ovlivněna iontovou silou roztoku (Campinas a Rosa, 2006; Silvério a kol., 2008). Například iontová síla ovlivnila účinnost adsorpce COM, konkrétně peptidů izolovaných ze sinice rodu *Microcystis aeruginosa*, v závislosti na použitém druhu GAU (Kopecká a kol., 2014). V případě, kdy mezi účastníky sorpce byly odpuzivé elektrostatické interakce, zvýšení iontové síly vedlo k jejich odstínění a zvýšení účinnosti adsorpce, opačný efekt nastal v případě, kdy mezi adsorbentem a adsorbátem byly přitažlivé elektrostatické interakce. Obdobné výsledky byly pozorovány i v případě adsorpce v buňkách fytoplanktonu nejzastoupenějších aminokyselin. Zvýšení iontové síly pomocí NaCl z 0,1 na 0,3 M vedlo ke snížení účinnosti adsorpce phenylalaninu o 25–38 % (pH 5 a 9) a argininu o 51–55 % (pH 5 a 9). V případě kyseliny asparagové však zvýšení iontové síly vedlo ke zvýšení účinnosti adsorpce o 26–51 % (pH 9 a 5) (Čermáková a kol., 2017).

Dalším faktorem, který má vliv na účinnost adsorpce, je teplota roztoku (Moreno-Castila, 2004; Newcombe, 2006; Schreiber a kol., 2005; Silvério a kol., 2008). Je dokázáno, že teplota ovlivňuje rovnováhu i kinetiku adsorpce (Rabe a kol., 2011), a to prostřednictvím změny viskozity roztoku, rozpustnosti adsorbátu (Amend a Helgeson, 1997), Brownova a difuzního pohybu molekul (Liu a kol., 2013) či kinetické energie molekul (Guo a kol., 2002; Terzyk a kol., 2003). Předpokládá se, že adsorpce je exotermní proces (Moreno-Castilla 2004), a tudíž její účinnost by se s rostoucí teplotou měla snižovat. Existují však studie, které hovoří naopak o zvyšující se účinnosti adsorpce s rostoucí teplotou roztoku (Tan a kol., 2009; Scheufele a kol., 2016). Studie zabývající se vlivem teploty na účinnost adsorpce AOM při úpravě vody prakticky chybí, a ty, které řeší termodynamiku adsorpce se pak zaměřují zejména na sinicové toxiny. I v tomto případě však výsledky studií nejsou konzistentní, a zatímco někteří reportují o endotermické povaze adsorpce sinicových toxinů, tedy, že účinnost adsorpce se zvyšuje s rostoucí teplotou roztoku (Pendleton a kol., 2001; Park a kol., 2017), další informují o tom, že za určitých podmínek může proces adsorpce být exotermní povahy, tedy že vyšší teplota bude účinnost adsorpce snižovat (Zhu a kol., 2016). Vliv teploty na adsorpci byl zkoumán i v případě adsorpce jednotlivých aminokyselin (Amend and Helgeson, 1997; Sebben and Pendleton, 2015; Silvério a kol., 2008), opět s protichůdnými výsledky. Například autoři ve studii Amend a Helgeson (1997) informují o zvýšení účinnosti adsorpce s rostoucí teplotou, zatímco výsledky studií Silvério a kol. (2008) a Sebben a Pendleton (2015) ukazují snížení účinnosti adsorpce v případě zvýšení teploty roztoku.

Z výsledků těchto studií nelze vyvodit obecný závěr, jak teplota roztoku ovlivňuje účinnost adsorpce AOM na AU, zda jej posiluje, či inhibuje. Lze však předpokládat, že rozsah vlivu teploty na účinnost adsorpce bude ovlivněn dalšími faktory. Studie zabývající se touto problematikou však chybí.

### 2.3.3 Adsorpce antropogenních mikropolutantů

Dosud byla největší pozornost věnována adsorpci pesticidů (Hnat'uková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014; Domergue a kol., 2022), nebo farmak (Luján-Facundo a kol., 2019; Söregård a kol., 2020), v některých případech se zkoumá účinnost odstranění různých kombinací organických mikropolutantů (Golovko a kol., 2020; Ebrahimzadeh a kol., 2022). V poslední době se však pozornost přesouvá k relativně novým mikropolutantům, a tím jsou per- a polyfluorované alkylové sloučeniny (Rahman a kol., 2014; Saawarn a kol., 2022). Jak již bylo zmíněno, PFAS se konvenční úpravou vody odstraňují jen s velmi malou účinností, v závislosti na délce jejich řetězce zhruba do 20 % (Rahman a kol., 2014; Pan a kol., 2016; Belkouteb a kol., 2020; Wang a kol., 2022), proto se pro jejich efektivní eliminaci nejčastěji využívá proces adsorpce na AU (Cantoni a kol., 2021; Kempisty a kol., 2022).

Podle výsledků dosavadních studií bylo zjištěno, že zatímco PFAS s delším řetězcem jsou odstraňovány bez větších obtíží s poměrně vysokou účinností až 100 % (Takagi a kol., 2011), adsorpce PFAS s krátkým řetězcem je mnohem méně účinná (Eschauzier a kol., 2012; Gagliano a kol., 2020; Son a kol., 2020). Tato skutečnost je s největší pravděpodobností způsobena tím, že PFAS s delším řetězcem jsou ve srovnání s PFAS s kratším řetězcem hydrofóbnější, a tedy mají větší tendenci reagovat s povrchem adsorbentu za účelem minimalizace svého povrchu s vodou (Li a kol., 2020). Tento fakt může nasvědčovat tomu, že jedním z dominantních mechanismů adsorpce PFAS na granulované AU mohou být právě hydrofobní interakce (Park a kol., 2020). Jako další dominantní mechanismus jejich adsorpce se uvádí elektrostatické interakce, naopak např. interakce pomocí vodíkových můstků nebo tzv.  $\pi$ - $\pi$  interakce jsou nepravděpodobné, a to z důvodu absence  $\pi$  elektronů v jejich molekulách a nízké polaritě (Du a kol., 2014). Další důležitou skutečností, která ovlivňuje adsorpční účinnost PFAS, je přítomnost síry v jejich řetězci (Söregård a kol., 2020; Kempisty a kol., 2022). To lze vysvětlit tzv. konceptem Pearsonovy měkké a tvrdé báze, kdy sulfonátová skupina je považována za tvrdou bázi a adsorbuje se ve srovnání s např. karboxylovou skupinou mnohem snadněji (Du a kol., 2014). Například účinnost adsorpce PFHxS, jako zástupce PFAS se 6 uhlíky a sulfonovou skupinou byla 87 %, zatímco účinnost adsorpce PFHxA, jako zástupce PFAS rovněž se 6 uhlíky ale bez sulfonové skupiny dosahovala pouhých 32 % (McCleaf a kol., 2017).

Odstraňování antropogenních mikropolutantů pomocí adsorpce je stejně jako odstraňování AOM ovlivněno řadou faktorů. Kromě vlivu charakteru adsorbentu a adsorbátu jsou důležitými ovlivňujícími faktory i vlastnosti roztoku. Klíčovou roli hraje opět zejména hodnota pH, případně přítomnost dalších látek (Takagi a kol., 2011; Fagbayigbo a kol., 2017; Park a kol., 2020; Saeidi a kol., 2020; Cantoni a kol., 2021). Například v případě odstraňování PFAS, které jsou v dnešní době velmi diskutovanou problematikou, se výsledky mnoha studií shodují, že účinnost jejich adsorpce pomocí AU je vyšší v případě kyselějších hodnot pH (Fagbayigbo a kol., 2017; Yu a kol., 2009; Deng a kol., 2015). To je odůvodněno zpravidla zvyšující se hustotou kladně nabitých funkčních skupin na povrchu AU se snižující se hodnotou pH, tedy zvyšující se mírou přitažlivých elektrostatických sil mezi povrchem AU a adsorbovanými PFAS (Saeidi a kol., 2020). Další velký vliv na účinnost adsorpce PFAS na AU má přítomnost rozpuštěných organických látek (Yu a kol., 2012). Bylo zjištěno, že rozpuštěné organické látky, zejména nízkomolekulární  $< 1$  kDa výrazně snižují účinnost adsorpce PFAS. Tento výrazný inhibiční charakter je pravděpodobně způsoben kompetičním chováním mezi rozpuštěnými nízkomolekulárními látkami a PFAS o adsorpční centra. Rozpuštěné látky o velikosti  $> 30$  kDa pak způsobují blokaci pórů, čímž rovněž mohou snižovat účinnost adsorpce PFAS (Yu a kol., 2012). Řada laboratorních, poloprovozních i provozních studií dokazuje, že účinnost adsorpce PFAS na AU s časem výrazně klesá a za určitých podmínek může docházet i k desorpci naadsorbovaných PFAS zpět do upravované vody (Hölzer a kol., 2009; Takagi a kol., 2011; Eschauzier a kol., 2012). To lze vysvětlit tak, že s největší pravděpodobností došlo k saturaci AU a přítomné jiné znečišťující látky měly vyšší adsorpční afinitu k povrchu adsorbentu, a tím došlo k výměně naadsorbovaných PFAS za jiný analyt (Eschauzier a kol., 2012). Z těchto důvodů je nutné AU regenerovat častěji, aby nedocházelo k výše zmíněné desorpci těchto látek do upravované vody (Takagi a kol., 2011).



### 3 MOTIVACE A CÍLE PRÁCE

Zhoršující se kvalita surové vody, způsobená zvyšující se mírou eutrofizace, klimatickou změnou, nesprávným hospodařením v krajině a chemizací prostředí, vytváří v současné době obrovský tlak na technologii úpravy pitné vody (Henderson a kol., 2008a; Zhang a kol., 2010; Pivokonský a kol., 2016). Obecně platí, že během úpravy pitné vody je potřeba odstranit širokou škálu anorganických i organických látek. Tato práce se zaměřuje na látky přírodního i antropogenního původu, jejichž odstranění konvenční metodou úpravy vody je technologicky náročné (Mn) nebo zcela nedostatečné (AOM, zejména její nízkomolekulární frakce). U antropogenních polutantů (PFAS, MP) je navíc pozornost věnována jejich výskytu i chování ve vodním prostředí.

Konvenční proces úpravy pitné vody z hlediska odstraňování manganu má jisté limity a představuje pro řadu úpraven nemalé komplikace (Hem, 1963; Kurtz a kol., 2009). Rovněž tak konvenční proces úpravy vody s obsahem organických látek, založený na procesu koagulace/flokulace a následné jedno– nebo dvoustupňové separaci je účinný pro vysokomolekulární látky (Pivokonský a kol., 2006, 2009a,b, 2012, 2015, 2016; Šafaříková a kol., 2013; Barešová a kol., 2017), avšak pro nízkomolekulární, především nízkomolekulární AOM a antropogenní mikropolutanty, není tento způsob úpravy dostatečně účinný (Szajdzinska-Pietek a Gebicki, 2000; Hölzer a kol., 2009; Shivakoti a kol., 2010; Deblonde a kol., 2011; Takagi a kol., 2011; Eschauzier a kol., 2012; Xiao a kol., 2013; Luo a kol., 2014; Rahman a kol., 2014; Kim a Zoh, 2016; Pivokonský a kol., 2016).

Vzhledem ke skutečnosti, že tyto obtížně koagulovatelné látky ovlivňují organoleptické vlastnosti vody (barvu, chuť a zápach) (Froese a kol., 1999; Freuze a kol., 2005; Zhang a kol., 2011; Li a kol., 2012), mohou sloužit jako živný substrát pro bakterie (Gagnon a kol., 2000) nebo slouží jako prekurzory DBPs (Froese a kol., 1999; Freuze a kol., 2005), je nutné tyto látky z vody odstranit. Toho lze docílit zařazením dalšího technologického kroku do procesu úpravy vody, např. procesu adsorpce. Jak bylo zjištěno, proces adsorpce dokáže efektivně eliminovat celou řadu látek (Pendleton a kol., 2001; Campinas a Rosa, 2006; Huang a kol., 2007; Gupta a kol., 2011; Ho a kol., 2011; Salman a kol., 2011; Delgado a kol., 2012; Rahman a kol. 2014; Zhu a kol., 2016; Derylo-Marczewska a kol., 2018; Luján-Facundo a kol., 2019; Čermáková a kol., 2020; Domergue a kol., 2022). Jedná se však o poměrně komplikovaný proces, který je ovlivněn celou řadou faktorů a v případě, že chceme docílit nejvyšší možné účinnosti tohoto procesu, je nutné popsat a pochopit uplatňující se mechanismy a jednotlivé ovlivňující faktory. Zatímco v případě Mn a AOM je nutné se

zaměřit na pokročilé metody jejich odstraňování, u antropogenních mikropolutantů jako jsou PFAS a MPs je nutné soustředit pozornost také na jejich výskyt a chování ve vodě.

Předkládaná disertační práce se věnuje pokročilým metodám odstraňování obtížně koagulovatelných látek při úpravě vody a interakcím mikropolutantů ve vodním prostředí. Konkrétní cíle jsou:

- posoudit účinnost odstranění manganu pomocí nově syntetizovaného adsorbentu na bázi oxidu titaničitého při úpravě vody (Publikace 1);
- identifikovat probíhající mechanismy a interakce při odstraňování látek produkovaných fytoplanktonem pomocí adsorpce na aktivní uhlí a posoudit klíčové ovlivňující faktory tohoto procesu (teplota roztoku, hodnota pH a vliv chemických vlastností adsorbentu) (Publikace 2);
- shrnout dosavadní poznatky o odstraňování látek produkovaných fytoplanktonem včetně jejich toxinů pomocí adsorpce na aktivní uhlí při úpravě vody, posoudit vliv charakteru adsorbentu, adsorbátu i vliv charakteru roztoku a adsorpčních mechanismů různých složek látek produkovaných fytoplanktonem, vymezit hlavní mezery současného výzkumu (Publikace 3);
- zhodnotit výskyt a účinnost odstraňování per- a polyfluorovaných organických látek při úpravě vody (Publikace 4 a 5);
- posoudit vyluhování organických látek, kovů a aditiv z mikroplastů do vody (Publikace 6).

Dosažené výsledky jsou uvedeny v následujících 6 publikacích, které tvoří stěžejní část předkládané práce.



## **PUBLIKACE 1**

### **Removal of manganese by adsorption onto newly synthesized TiO<sub>2</sub>-based adsorbent during drinking water treatment**

**Fialová, K., Čermaková, L., Novotná, K., Motlochová, M., Šubrt, J., Pivokonský, M.**

*Environmental Technology* Volume 44, (2021), 1322-1333

DOI: 10.1080/09593330.2021.2000042



## PUBLIKACE 2

### **Investigating adsorption of model low-MW AOM components onto different types of activated carbon – influence of temperature and pH value**

Čermáková, L., **Fialová, K.**, Kopecká, I., Barešová, M., Pivokonský, M.

*Environmental Technology* Volume 43, Issues 8, (2022), 1152-1162

DOI 10.1080/09593330.2020.1820082



## **PUBLIKACE 3**

### **Current knowledge in the field of algal organic matter adsorption onto activated carbon in drinking water treatment**

Pivokonský, M., Kopecká, I., Čermáková, L., **Fialová, K.**, Novotná, K., Cajthaml, T.,  
Henderson, R. K., Pivokonská, L.

*Science of The Total Environment* Volume 799, (2021), 149455

DOI: 2021.149455



## PUBLIKACE 4

### Výskyt a odstraňování per- a polyfluorovaných organických látek při úpravě pitné vody

Drechsler, J., Semerád, J., **Fialová, K.**, Prokopová, M., Cajthaml, T., Pivokonský, M., Janda, V.

Chemické listy Volume 115, Issue 6, (2021), 291-294

Part of ISSN: 12137103 00092770





## **PUBLIKACE 5**

### **Coagulation/flocculation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in drinking water treatment**

Prokopová, M., **Fialová, K.**, Čermaková, L., Semerád, J., Pivokonský, M.

Water Safety Conference 2022. Book of abstracts, online. Narvik: UiT The Arctic University of Norway, 27-28



## **PUBLIKACE 6**

### **Continuous long-term monitoring of leaching from microplastics into ambient water – A multi-endpoint approach.**

Novotná, K., Pivokonská, L., Čermáková, L., Prokopová, M., **Fialová, K.**, Pivokonský, M.

Journal of Hazardous Materials 444 (A), (2022), 130424

DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.130424



## 4 SHRNUTÍ

Předkládaná disertační práce se zabývá výzkumem pokročilých metod odstraňování obtížně koagulovatelných látek při úpravě vody. Zvláštní pozornost byla věnována procesu adsorpce a jeho využití při úpravě vody za účelem eliminace manganu, látek produkovaných fytoplanktonem a per- a polyfluorovaných alkylových sloučenin. Důraz byl kladen na posouzení a identifikaci řady faktorů, podmínek a uplatňujících se mechanismů, které proces adsorpce ovlivňují. Součástí práce byl i výzkum uvolňování látek z mikroplastů. Konkrétně se práce zabývala:

- posouzením účinnosti odstraňování manganu pomocí nově syntetizovaného adsorbentu na bázi oxidu titaničitého při úpravě vody jako alternativní metody demanganizace (Publikace 1);
- identifikací mechanismů a interakcí uplatňujících se při adsorpci látek produkovaných fytoplanktonem na aktivní uhlí a posouzením ovlivňujících faktorů (teplota roztoku, hodnota pH a vliv chemických vlastností adsorbentu) (Publikace 2);
- shrnutím dosavadních poznatků o odstraňování látek produkovaných fytoplanktonem včetně jejich toxinů pomocí adsorpce na aktivní uhlí při úpravě vody, posouzením vlivu charakteru adsorbentu, adsorbátu i vlivu charakteru roztoku a adsorpčních mechanismů různých složek látek produkovaných fytoplanktonem a vytčením hlavních mezer současného výzkumu (Publikace 3);
- zhodnocením výskytu a účinnosti odstraňování per- a polyfluorovaných organických látek při úpravě vody (Publikace 4 a 5);
- posouzením vyluhování organických látek, kovů a aditiv z mikroplastů do vody (Publikace 6).

Výsledky vyplývající z výzkumu prezentované v předkládané disertační práci lze shrnout do následujících bodů:

- (Publikace 1)

Vzhledem ke skutečnosti, že přítomnost manganu v pitné vodě je nežádoucí z důvodu negativního vlivu na organoleptické vlastnosti vody, zdraví člověka i kvalitu vody v distribuční síti (inkrustace potrubí, příp. rozvoj bakterií), je zřejmé, že množství manganu v pitné vodě se musí sledovat a koncentrace překračující hygienický limit odstraňovat. Za

tímto účelem byl vyroben adsorbent na bázi  $\text{TiO}_2$ , který účinně odstraňoval  $\text{Mn}^{2+}$  ionty, a to v širokém rozsahu hodnot pH. Celková účinnost odstranění  $\text{Mn}^{2+}$  v rozsahu hodnot pH blízké surové vodě (6,5–7,5) se pohybovala okolo 50–80 % v případě vyšších počátečních koncentrací manganu (3–5 mg/l) a v případě nižších počátečních koncentrací manganu (0,1–0,5 mg/l) až 90–99 %. V případě použití optimální dávky nově syntetizovaného adsorbentu, která se pro počáteční koncentrace manganu 0,1–5 mg/l pohybovala v rozsahu 8–200 mg/l, a hodnotě pH roztoku 7, byla účinnost dostatečná, aby byl dodržen hygienický limit maximální povolené koncentrace manganu v pitné vodě 0,05 mg/l. V rámci studie byl sledován i vliv iontů (kationtů  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  a aniontů  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) typicky přítomných v surové vodě. Výsledky laboratorních experimentů ukázaly, že přítomnost aniontů ve vodě nijak účinnost odstranění  $\text{Mn}^{2+}$  neovlivňuje, zatímco kationty účinnost odstranění  $\text{Mn}^{2+}$  mírně snižují. V porovnání s jednomocnými kationty, jejichž přítomnost vedla ke snížení účinnosti odstranění  $\text{Mn}^{2+}$  o jednotky %, dvoumocné kationty snížily účinnost adsorpce  $\text{Mn}^{2+}$  výrazněji, pravděpodobně vlivem kompetičního chování o adsorpční místa. Dominantním mechanismem odstraňování  $\text{Mn}^{2+}$  byly elektrostatické interakce, vzhledem k vysokému zápornému náboji adsorbentu a rovněž iontová výměna  $\text{Mn}^{2+}$  za ionty  $\text{Na}^+$ , které měl syntetizovaný adsorbent ve své struktuře zabudované. To bylo potvrzeno naměřením vyšších koncentrací  $\text{Na}^+$  v roztoku po adsorpci  $\text{Mn}^{2+}$ . Z hlediska bezpečného použití adsorbentu při úpravě vody, byla provedena toxikologická analýza, která ověřila, že připravený adsorbent neobsahuje ani neuvolňuje žádné nečistoty ani titan, a je tedy zdravotně nezávadný a vhodný pro tyto účely.

Nově připravený adsorbent byl shledán jako vhodná alternativní metoda demanganizace, byl však v práškové formě, kterou je v reálném provozu obtížné z upravované vody odstranit. Z tohoto důvodu je nutné, aby byl adsorbent připraven v granulované formě, která by byla součástí tlakových filtrů, jako je tomu např. v případě GAU.

- (Publikace 2)

Výzkum zabývající se odstraňováním látek produkovaných fytoplanktonem, konkrétně třemi aminokyselinami (AMK) (arginin, phenylalanin a kyselina asparagová) odlišujícími se svými vlastnostmi, odhalil vliv teploty roztoku na účinnost jejich adsorpce na aktivní uhlí. Na základě laboratorních rovnovážných adsorpčních experimentů byl zkoumán vliv dvou charakteristik roztoku, a to konkrétně hodnoty pH (5, 7 a 9) a teploty (10, 18, a 25 °C) za použití dvou různých druhů GAU: Filtrasorb TL 830 (FTL) a Picabiol 12x40 (PIC).

Bylo zjištěno, že vliv teploty se mění v závislosti na dalších faktorech, jako jsou chemická povaha samotné aminokyseliny, hodnota pH roztoku a chemické vlastnosti

adsorbentu. S výjimkou argininu, kdy v případě použití GAU FTL v kombinaci s nízkými koncentracemi zkoumané AMK (do 120 mg/l) bylo nejvyšší účinnosti dosaženo při teplotě 18 °C, se účinnost adsorpce zkoumaných AMK zvyšovala s rostoucí teplotou roztoku (10–25 °C). Vyšší teplota roztoku pravděpodobně zvýšila difúzní pohyb molekul AMK, snížila viskozitu roztoku a/nebo zvýšila hydrofobní interakce, které přispívají ke zvýšení účinnosti adsorpce. Bylo zjištěno, že v případě, kdy je dominantní adsorpční mechanismus založen na interakcích řízených hodnotou pH roztoku, tedy elektrostatickými interakcemi jako tomu bylo v případě argininu, vliv teploty roztoku je téměř zanedbatelný. Naopak, v případě, kdy byly dominantním mechanismem adsorpce hydrofobní interakce, jako tomu bylo v případě phenylalaninu, které jsou minimálně ovlivněny hodnotou pH, vliv teploty hraje zásadní roli. Ve srovnání s argininem je phenylalanin považován za hydrofobní AMK díky svému postrannímu řetězci, který je tvořen aromatickým kruhem, který phenylalaninu udává nepolární charakter. Trend vlivu teploty byl podobný jako v případě adsorpce argininu, ale jeho rozsah byl daleko výraznější. Dominantním adsorpčním mechanismem v případě phenylalaninu byly hydrofobní interakce, které byly při vyšších teplotách roztoku, bez ohledu na hodnotu pH, zesíleny. Poslední testovanou AMK byla kyselina asparagová. Tato AMK je velmi hydrofilní a během adsorpčních experimentů za daných experimentálních podmínek převládaly mezi ní a povrchem adsorbentu odpudivé elektrostatické interakce. Dominantním adsorpčním mechanismem byly s největší pravděpodobností vodíkové můstky. Tento fakt způsobil, že vliv teploty na účinnost adsorpce byl viditelný, avšak ne tak výrazný jako v případě phenylalaninu.

Adsorpční proces je obecně považován za spontánní proces, který je exotermní povahy, jinými slovy, zvýšení teploty vede ke snížení účinnosti adsorpce (Moreno-Castilla, 2004). V této studii bylo zjištěno, že adsorpce vybraných AMK je endotermní povahy. Jedno z možných vysvětlení tohoto chování má souvislost s hydratací. Sloučeniny, které se chtějí adsorbovat na povrch adsorbentu, musí nejprve ztratit část svého hydratačního obalu, což vyžaduje energii (Anastopoulos a Kyzas, 2016). Zvýšení účinnosti adsorpce v důsledku vyšší teploty lze v některých případech vysvětlit tím, že se zvyšující se teplotou roztoku mohou molekuly mezi sebou snáze interagovat a tvořit větší asociáty, které jsou následně schopny se adsorbovat jako celek na aktivní centrum na povrchu AU (Schreiber a kol., 2005).

Na základě výsledků výzkumu lze konstatovat, že teplota má na účinnost adsorpce vliv, a v případě, kdy se uplatňují hydrofobní interakce, může být tento vliv značný. I přesto však v rámci reálného provozu úpravy vody zůstává klíčovým faktorem hodnota pH, která je v rámci úpravy vody snáze kontrolovatelná (upravitelná) než např. teplota roztoku.

- (Publikace 3)

V souvislosti s odstraňováním látek produkovaných fytoplanktonem pomocí adsorpce na aktivní uhlí při úpravě vody byla provedena rozsáhlá literární rešerše, kde byly shrnuty dosavadní poznatky o adsorpci těchto látek, jejich adsorpčních mechanismech a uplatňujících se interakcích a rovněž zde byly zmíněny návrhy na budoucí výzkum v rámci dané problematiky. Bylo zjištěno, že většina studií zabývajících se odstraňováním AOM je zaměřena na adsorpci sinicových toxinů či metabolitů ovlivňujících chuť a zápach vody. Naopak studií, zabývajících se adsorpcí EOM či COM je velmi málo. Je nutné upozornit, že ačkoliv jsou všechny zmíněné frakce AOM víceméně odstranitelné pomocí adsorpce na AU a ve srovnání s konvenčním procesem úpravy je tato metoda mnohem efektivnější, jedná se o velmi komplikovaný proces, který je ovlivněn různými faktory.

Z literární rešerše vyplývá, že v případě adsorpce AOM na AU jsou dominantními ovlivňujícími faktory molekulová hmotnost, struktura a charakter funkčních skupin adsorbátu, velikostní distribuce pórů a náboj adsorbentu, hodnota pH a iontová síla roztoku. Dalším faktorem, který ovlivňuje účinnost adsorpce AOM na AU je teplota roztoku, avšak studií hodnotících rozsah tohoto parametru je v současně době stále nedostatek, takže nelze vyvozovat obecné závěry. Dominantními mechanismy uplatňujícími se v případě adsorpce AOM na AU jsou především elektrostatické interakce a vodíkové můstky, ale i hydrofobní efekt a interakce prostřednictvím  $\pi$ - $\pi$  vazeb. V rámci literární rešerše bylo zjištěno, že při adsorpci AOM na AU dochází ke kompetičnímu chování s dalšími přítomnými polutanty, a to jednak prostřednictvím přímé kompetice o adsorpční místa v případě, kdy další znečišťující látka má srovnatelné fyzikálně-chemické vlastnosti (velikost, náboj aj.) a jednak ucpáváním pórů v případě, kdy další znečišťující látka je výrazně větší než odstraňovaná frakce AOM. Dále bylo zjištěno, že proces adsorpce na aktivní uhlí se používá velmi často v kombinaci s dalšími technikami úpravy vody, zejména pak s membránovou filtrací. Aktivní uhlí zařazené před tento technologický krok nejen zvyšuje účinnost odstraňování nežádoucích látek, ale také výrazně snižuje zatížení používané membrány.

V neposlední řadě bylo zjištěno, že naprostá většina studií zabývajících se adsorpcí AOM na AU je prováděna výhradně v laboratorních podmínkách, v lepším případě na poloprovozních modelech. Avšak studií sledujících účinnost odstraňování AOM v reálném provozu, kdy na tento proces působí současně celá řada faktorů a lze tedy předpokládat, že účinnost odstraňování bude ve srovnání s laboratorními experimenty odlišná, je nedostatek, a proto výsledky získané z laboratorních experimentů a poloprovozních modelů by měly být ověřeny a přeneseny do praxe.



- (Publikace 4 a 5)

Výzkum zaměřený na výskyt a odstraňování per- a polyfluorovaných alkylových sloučenin v procesu úpravy vody odhalil skutečnost, že tyto polutanty jsou přítomné jednak ve všech zkoumaných zdrojích surové vody, jednak i ve vodě pitné. V minulosti byly tyto látky hojně využívány jako aditiva v celé řadě průmyslových odvětví, např. jako hlavní složky ochranných přípravků proti skvrnám, na impregnaci a repelentní úpravu povrchů nebo jako součást hasicích pěn. PFAS jsou povrchově aktivní látky, jejichž struktura se skládá z hydrofobního perfluorovaného uhlovodíkového řetězce a funkční skupiny, která naopak tvoří hydrofilní část molekuly. Všechny PFAS jsou považovány za vysoce perzistentní. Existují však důkazy, že za určitých podmínek mohou některé z nich podléhat degradaci funkční skupiny, což má za následek tvorbu dceřiných produktů. Jako příklad lze uvést degradaci perfluoroktansulfonamidu na perzistentní perfluoroktansulfonát (PFOS) (Buck a kol., 2011). Tyto produkty se pak již nerozkládají, ale hromadí se v prostředí. V současné době bylo identifikováno více než 4700 per- a polyfluorovaných individuí, přičemž největší pozornost je věnována PFOS a perfluorooktanové kyselině (PFOA).

S narůstajícími informacemi o mechanismu jejich toxicity, (ne)schopnosti degradace atd. je snaha zavádět a zpřísnovat hygienické limity např. pro pitnou vodu. Do nedávna v rámci EU žádný limit pro tyto látky stanoven nebyl, rovněž ani vyhláška č. 252/2004 Sb. ošetřující mimo jiné i požadavky na kvalitu pitné vody na území ČR se touto problematikou nezabývala. Teprve v roce 2020 vznikla nová směrnice Evropského parlamentu a Rady EU 2020/2184, která zavádí parametr „PFAS celkové“ s limitem 500 ng/l a „suma PFAS“ s limitem 100 ng/l, sledující koncentraci látek obsahující perfluoralkylovou skupinu se třemi a více uhlíky nebo perfluoralkyletherovou skupinu se dvěma a více uhlíky a sumu všech per- a polyfluorovaných alkylových sloučenin (především karboxylových kyselin), které jsou považovány za znepokojivé. Přestože legislativa donedávna per- a polyfluorované látky prakticky neřešila, na základě nově vznikajících studií je jasné, že tyto látky představují pro člověka jisté riziko. Vzhledem k této skutečnosti je nutné tyto látky sledovat a zkoumat účinnost jejich odstraňování konvenčními metodami případně vyvíjet a optimalizovat nové pokročilé metody úpravy za účelem jejich účinné eliminace z pitné vody.

Studie zabývající se odstraňováním PFAS v procesu úpravy vody ukazují, že účinnost jejich odstranění konvenční metodou úpravy vody založené na koagulaci/flokulaci je nízká, a to i v případě, že je tento proces optimalizovaný. Nepatrně vyšší účinnosti bylo dosaženo v případě, kdy byl použit síran železitý jako koagulační činidlo. Ten ve srovnání se síranem hlinitým vytváří o něco větší a kompaktnější agregáty, do kterých se PFAS snáze zabudovávají. Přesto je celková účinnost odstraňování PFAS během koagulace/flokulace

velmi nízká. Je proto nezbytné, aby se další výzkum zaměřil na odstraňování těchto látek pomocí jiných metod a výsledky pak byly implementovány do reálných provozů, aby byla eliminována rizika spojená s expozicí člověka těmto látkám v pitné vodě.

- (Publikace 6)

Jako další problematické látky představující riziko pro člověka jsou mikroplasty. Velmi diskutovaným tématem je jejich výskyt, vlastnosti a osud v různých složkách životního prostředí. Samotné mikroplastové částice představují velký environmentální problém, natož skutečnost, že může docházet k uvolňování aditiv, které jsou jejich součástí, a tím ke vzniku sekundárního znečištění.

Výzkum zaměřený na vyluhování látek z plastů, byl proveden se 16 různými vzorky MP, vyrobených ze skutečných plastových výrobků z odlišného materiálu (PET – polyethyltereftalát; PVC – polyvinylchlorid; NBR – nitrilbutadienový kaučuk (akrylonitrilový a butadienový kopolymer); PC – polykarbonát; PE – polyethylen; PUR – polyuretan; PS – polystyren; PP – polypropylen). Studie odhalila, že bez rozdílu typu a původu MP docházelo při dlouhodobém kontaktu s vodou (12 týdnů) k uvolňování organických látek měřených jako množství rozpuštěného organického (DOC) a anorganického (DIC) uhlíku, kovů a dalších aditiv. K vyluhování DOC došlo v největší míře z MP získaných z měkké izolační pěny vyrobené z PUR, a to v množství přibližně 65 mg/g MP. Jednoznačně největší množství DIC bylo vyluhováno z MP pocházejících z kuchyňské podložky na stůl vyrobené z PVC, a to v množství 2 mg/g MP. Většina zkoumaných MP pak do vody uvolňovala i řadu dalších prvků např. Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si, a Zn. Nejčastěji byly vyluhovány Ca, K a Na, přičemž Ca byl vyluhován nejvíce z MP pocházejících z podložky na cvičení vyrobené z NBR, a to v množství téměř 2,5 mg/g MP. Jako další příklad lze uvést částice pocházející z již zmíněné kuchyňské podložky vyrobené z PVC, které uvolňovaly všechny výše uvedené kovy. Pro srovnání, částice pocházející z PET lahve, PC stavební desky či PE hadice žádné kovy neuvolňovaly. Dalším měřením bylo zjištěno, že kromě výše zmíněných kovů, z nichž většina nepředstavuje závažné zdravotní riziko pro člověka (s výjimkou Al, Ba a Mn), došlo k vyluhování dalších více než 80 chemických látek, z nichž jen některé byly identifikovány jako plastová aditiva. Jako další látky identifikované ve výluhách byly estery, alkoholy a karboxylové kyseliny. Mezi těmito látkami byly identifikovány i bisphenol A a ftalátové estery, které jsou již prokázanými karcinogeny.

Tato studie odhalila, že MP vyskytující se ve vodě mohou uvolňovat nespočet dalších látek, které mohou ovlivnit kvalitu vody nejen v lokálním, ale i globálním měřítku. Některé

vyluhované látky nejsou samy o sobě škodlivé, ale nadále mohou způsobovat zatížení technologie úpravy vody, některé mohou být pro člověka toxické a konvenční úpravou vody obtížně odstranitelné. Aby byla zachována dostatečná kvalita pitné vody a nebylo ohroženo zdraví spotřebitele je nutné, abychom věděli, jaké látky jsou z MP uvolňovány a v jaké koncentraci.

## 5 ZÁVĚR A PRAKTICKÝ VÝZNAM PRÁCE

Předkládaná disertační práce se zabývá pokročilými metodami odstraňování obtížně koagulovatelných látek při úpravě vody a interakcí antropogenních polutantů ve vodním prostředí. Zvláštní důraz byl kladen na proces adsorpce a jeho využití při úpravě vody. Pozornost byla věnována jednak alternativní metodě demanganizace, a to s využitím adsorbentu na bázi  $\text{TiO}_2$ , jednak odstraňování nízkomolekulární frakce látek produkovaných fytoplanktonem pomocí aktivního uhlí. V případě antropogenních mikropolutantů, konkrétně per- a polyfluorovaných alkylových sloučenin a mikroplastů, které jsou v dnešní době velmi diskutovanou problematikou, představující potenciální zdravotní rizika, byla pozornost věnována rovněž jejich výskytu a chování ve vodním prostředí.

Na základě výsledků výzkumu prezentovaných v Publikacích 1–6 lze vyvodit následující závěry:

- Metoda odstraňování manganu pomocí nově syntetizovaného adsorbentu na bázi  $\text{TiO}_2$  se jeví z hlediska úpravy vody jako vhodná alternativa vzhledem k jeho vysoké účinnosti v širokém rozsahu hodnot pH. Přítomnost aniontů neměla na účinnost odstraňování manganatých iontů žádný vliv, naopak přítomnost kationtů, zejména pak dvoumocných, účinnost adsorpce snižovala.
- Proces adsorpce je jednou z pokročilých metod úpravy vody účinných pro odstraňování obtížně koagulovatelných látek, zejména pak látek produkovaných fytoplanktonem. Je známo, že adsorpce je komplexní proces, který je ovlivňován vlastnostmi adsorbentu a adsorbátu a také vlastnostmi samotného roztoku. Bylo zjištěno, že nejdůležitější roli při adsorpci AOM na AU hraje zpravidla hodnota pH roztoku, která určuje formu (protonaci/deprotonaci) funkčních skupin na povrchu adsorbentu i adsorbátu. V důsledku toho hodnota pH roztoku ovlivňuje interakce mezi adsorbentem a adsorbátem, a tím i celkovou účinnost adsorpce. Nelze však přehlížet další faktor, kterým je teplota roztoku, která v případě, kdy jsou adsorbovány hydrofobní látky a hodnota pH má jen nepatrný vliv na účinnost adsorpce, je dominantním ovlivňujícím faktorem.
- Přítomnost PFAS byla potvrzena jednak ve zdrojích surové vody, jednak ve vodě pitné. To potvrzuje skutečnost, že jsou tyto mikropolutanty konvenční úpravou vody obtížně odstranitelné. Bylo zjištěno, že účinnost odstranění jednotlivých PFAS závisí zejména na jejich charakteru, dále pak na charakteru koagulačního činidla.

- Potenciálně nebezpečné a obtížně koagulovatelné látky se mohou uvolňovat z mikroplastových částic, které se již vyskytují prakticky ve všech zdrojích vod.

Výsledky prezentované v této práci lze konkrétně využít jak v rovině základního výzkumu úpravy pitné vody, tak v reálném provozu úpraven pitné vody.



## 6 LITERATURA

- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W. (2015): Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *The Science of the Total Environment* 532, 112-26.
- Ahrens, L. (2011): Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *Journal of Environmental Monitoring* 13(1), 20-31.
- Akhbarizadeh, R., Dobaradan, S., Nabipour, I., Tajbakhsk, S., Darabi, A.H., Spitz, J. (2020). Abundance, composition, and potential intake of microplastics in canned fish. *Marine Pollution Bulletin* 160, 111633.
- Al-Jubouri, S., Holmes, S. (2017). Hierarchically Porous Zeolite X Composites for Manganese Ion-exchange and Solidification: Equilibrium Isotherms, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Chemical Engineering Journal* 308, 476-491.
- Alias C., Benassi L., Bertazzi L., Sorlini, S., Volta, M., Gelatti, U. (2019): Environmental exposure and health effects in a highly polluted area of northern Italy: a narrative review. *Environmental Science and Pollution Research International* 26, 4555–4569.
- Alvarez-Bastida, C., Martínez-Miranda, V., Solache-Ríos, M., Linares-Hernández, I., Teutli-Sequeira, A., Vázquez-Mejía, G. (2018). Drinking water characterization and removal of manganese. Removal of manganese from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2), 2119-2125.
- Amalina, F., Razak, A.S.A., Krishnan, S., Zularisam, A.W., Nasrullah, M. (2022). The effects of chemical modification on adsorbent performance on water and wastewater treatment - A review. *Bioresources Tehchnology Reports* 20, 101259.
- Amend, J. P., Helgeson, H. C. (1997): Solubilities of the common L-a-amino acids as a function of temperature and solution pH. *Pure and Applied Chemistry* 69 (5), 935-942.
- Anastopoulos, I., Kyzas, G.Z. (2016). Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?. *Journal of Molecular Liquids* 218, 174-185.
- Aranda-García, E., Chávez-Camarillo, G.M., Cristiani-Urbina, E. (2020). Effect of Ionic Strength and Coexisting Ions on the Biosorption of Divalent Nickel by the Acorn Shell of the Oak *Quercus crassipes* Humb. & Bonpl. *Processes* 8, 1229.
- Bacci, F., Campo, P. (2022). Emerging and Less Commonly Recognized Chemical Contaminants: Organic Micropollutants. *Encyclopedia of Inland Waters* 4, 2022, 247-259.
- Banzhaf, S., Filipovic, M., Lewis, J., Sparrenbom, Ch.J., Barthel, R. (2017). A review of contamination of surface-, ground-, and drinking water in Sweden by perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Ambio* 43, 3, 335-346.
- Barešová, M., Pivokonský, M., Novotná, K., Načeradská, J., Brányik, T., 2017. An application of cellular organic matter to coagulation of cyanobacterial cells (*Merismopedia tenuissima*). *Water Research* 122, 70-77.
- Barlokova, D., Ilavsky, J., Marton, M., Kunstek, M. (2019): Removal of Heavy Metals in Drinking Water by Iron-based Sorption Materials. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 362, 1-12.
- Bean, E. L. (1974). Potable water quality goals. *Journal of American Water Works Association* 66 (4), 221–230.
- Belkouteb, N., Franke, V., McLeaf, P., Kohler, S., Ahrens, L. (2020): Removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in a full-scale drinking water treatment plant: Long-

- term performance of granular activated carbon (GAC) and influence of flow-rate. *Water Research* 182, 115913.
- Berhanu, A., Mutanda, I., Taolin, J., Qaria, M.A., Yang, B., Zhu, D. (2023). A review of microbial degradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Biotransformation routes and enzymes. *Science of the Total Environment* 859, 1, 160010.
- Bertrand, L., Iturburu, F.G., Valdés, M.E., Menone, M.L., Amé, M.V. (2023). Risk evaluation and prioritization of contaminants of emerging concern and other organic micropollutants in two river basins of central Argentina. *Science of The Total Environment* 828, 163029.
- Bernhardt, H., Hoyer, O., Shell, H., Lüsse, B. (1985): Reaction mechanisms involved in the influence of algogenic organic matter on flocculation. *Journal for Water and Wastewater Research (Zeitschrift für Wasser und Abwasser Forschung)* 18 (1), 18-30.
- Bhatnagar, A., Hoghland, W., Marques, M., Sillanpää, M. (2013): An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal* 219, 499-511.
- 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.
- Buck, R.C., Berger, F.J., Counder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P. (2011). Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integrated Environmental Assessment and Management* 7, 4, 513-541.
- 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.
- Campinas, M., Rosa, M.J. (2010): Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems. *Water Research* 44 (5), 1636-1644.
- Campinas, M., Viegas, R.M.C., Rosa, M.J. (2013): Modelling and understanding the competitive adsorption of microcystins and tannic acid. *Water Research* 47, 5690–5699.
- Capolupo, M., Sørensen, L., Jayasena, K. D. R., Booth, A. M., Fabbri, E. (2020). Chemical composition and ecotoxicity of plastic and car tire rubber leachates to aquatic organisms. *Water Research* 169, 115270.
- Cantoni, B., Turolla, A., Wellmitz, J., Ruhl, A. S., Antonelli, M. (2021). Perfluoroalkyl substances (PFAS) adsorption in drinking water by granular activated carbon: Influence of activated carbon and PFAS characteristics. *Science of The Total Environment* 795, 48821.
- Carriere A., Brouillon M., Sauve S., Bouchard, M. F., Barbeau, B. (2011): Performance of point-of-use devices to remove manganese from drinking water. *Journal of Environmental Science and Health, Part A, Toxic/hazardous substances and Environmental Engineering* 46, 601–607.
- Casey TJ. (2009): Iron and manganese in water: Occurrence, drinking water standards, treatment options. *Aquavarra Research Publications Water Engineering Papers Aquavarra Research Limited*, 22a brook field avenue, Blackrock, County Dublin, Ireland.
- Collignon, A., Hecq, J-H., Galgani, F., Collard, F., Goffart, A. (2014). Annual variation in neustonic micro- and meso-plastic particles and zooplankton in the Bay of Calvi (Mediterranean–Corsica). *Marine Pollution Bulletin* 79 (1-2), 293-298.



- Cornel, P. K., Summers, S., Roberts, P. V. (1986): Diffusion of humic acid in dilute aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 110 (1), 149-164.
- Creighton, T.E. (1993). Proteins: Structures and Molecular Properties, second ed. *W.H. Freeman and Company*, New York, 507.
- Čermáková L., Kopecká I., Pivokonský. M., Pivokonská, L., Janda, V. (2017): Removal of cyanobacterial amino acids in water treatment by activated carbon adsorption. *Separation and Purification Technology* 173, 330-338.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P. (2011): Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214, 442-448.
- Delgado, L. F., Charles, P., Glucina, K., Morlay, C. (2012): The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon – a review. *The Science of the Total Environment* 435-436, 509-525.
- Deng, S., Nie, Y., Du, Z., Huang, Q., Meng, P., Wang, B., Huang, J., Yu, G. (2015): Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 282, 150-157.
- Derylo-Marczewska, A., Blachnio, M., Marczewski, A. W., Seczkowska, M., Tarasiuk, B. (2018): Phenoxyacid pesticide adsorption on activated carbon – Equilibrium and kinetics. *Chemosphere* 214, 349-360.
- Dixon, M.B., Falconet, C., Ho, L., Chow, C.W.K., O'Neill, B.K., Newcombe, G. (2010). Nanofiltration for the removal of algal metabolites and the effects of fouling. *Water Science and Technology* 61 (5), 1189-1199.
- Jeirani, Z., Sadeghi, A., Soltan, J., Roshani, B., Rindall, B. (2015). Effectiveness of advanced oxidation processes for the removal of manganese and organic compounds in membrane concentrate. *Separation and Purification Technology* 149, 110-115.
- Djilani, Ch., Zaghdoudi, R., Djazi, F., Boucekima B., Lallam, A., Modarressi A., Rogalski, M. (2015): Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (53), 112-121.
- Domergue, L., Cimetière, N., Giraudet, S., LeCloirec, P. (2022): Adsorption onto granular activated carbons of a mixture of pesticides and their metabolites at trace concentrations in groundwater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (5), 108218.
- Duan, J., Gregory, J. (2003): Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in colloid and interface science* 100, 475-502.
- Dusaucy, J., Gateuille, D., Perrette, Y., Naffrechooux, E. (2021). Microplastic pollution of worldwide lakes. *Environmental Pollution* 284, 117075.
- Ebrahimzadeh, S., Wols, B., Azzellino, A., Kramer, F., van der Hoek, J.P. (2022). Removal of organic micropollutants in a drinking water treatment plant by powdered activated carbon followed by rapid sand filtration. *Journal of Water Process Engineering* 47, 102792.
- Edzwald, J. K., Tobiasson J. E. (1999): Enhanced coagulation: US requirements and a broader. *Water Science and Technology* 40 (9), 63-70.
- Ellis, D., Bouchard, Ch., Lantagne, G. (2000). Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. *Desalination* 130, 255-264.

- Eschauzier, C., Beerendonk, E., Scholte-Veenendaal, P., De Voogt, P. (2012). Impact of Treatment Processes on the Removal of Perfluoroalkyl Acids from the Drinking Water Production Chain. *Environmental Science and Technology* 46 (3), 1708-1715.
- Fagbayigbo, B. O. (2017): Perfluorooctane acid (PFOA) and Perfluorooctane sulfonate (PFOS) in the Plankenburg (Stellenbosch) and Diep (Milnerton) Rivers, and potential remediation using *Vitis vinifera* leaf litter. *Disertation Thesis* at Department of Environmental and Occupational Studies, Faculty of Applied Sciences, Cape Peninsula University of Technology, Cape Town, South Africa, 1-246.
- 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.
- Fatemeh Seyedpour, S., Rahimpour, A., Mohsenian, H., Taherzadeh, M.J. (2018). Low fouling ultrathin nanocomposite membranes for efficient removal of manganese. *Journal of Membrane Science* 549, 205-216.
- Faust, S. D., Aly, O. M.: Chemistry of water treatment, 2nd edition. *Lewis Publisher, USA*, 1998, 581.
- Fenton, S.E., Boobis, A., DeWitt, J.C., Lau, Ch., Ng, C., Smith, J.S., Roberts, S.M. (2021). Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research. *Environmental Toxicology and Chemistry* 40, 3, 606-630.
- Franke, V., Schafers, M. D., Lindberg, J. J., Ahrens, L. (2019): Removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from tap water using heterogeneously catalyzed ozonation. *Environmental Science Water Research and Technology* 5, 1887-1896.
- Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D., Cavard, J. (2005): Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. *Water Research* 39, 2636-2642.
- 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.
- Fseha, Y.H., Sizirici, B., Yildiz, I., Yavuz, C. (2022). Pristine biochar performance investigation to remove metals in primary and secondary treated municipal wastewater for groundwater recharge application. *Plos One* 17 (12), e0278315.
- Gagnon, G. A., Slawson, R. M., Huck, P. M. (2000): Effect of easily biodegradable organic compounds on bacterial growth in a bench-scale drinking water distribution system. *Canadian Journal of Civil Engineering* 27 (3), 412-420.
- Gall, S.C., Thompson, R.C. (2015). The Impact of Debris on Marine Life. *Marine Pollution Bulletin* 92, 170-179.
- Golovko, O., Anton, L. B., Cascone, C., Ahrens, L., Lavonen, E., Köhler, J. (2020): Sorption Characteristics and Removal Efficiency of Organic Micropollutants in Drinking Water Using Granular Activated Carbon (GAC) in Pilot-Scale and Full-Scale Tests. *Water* 12 (7), 2053.
- Graham, M.R., Summers, R.S., Simpson, M.R., Macleod, B.W. (2000): Modeling equilibrium adsorption of 2-methylisoborneol and geosmin in natural waters. *Water Research* 34 (8), 2291-2300.
- Grandjean, P. (2018): Delayed discovery, dissemination, and decisions on intervention in environmental health: a case study on immunotoxicity of perfluorinated alkylate substances. *Environmental Health* 17, 62.

- Griffin A. E. (1960). Significance and removal of manganese in water supplies. *Journal of American Water Work Association* 52 (10), 1326–1334.
- Guo, T., Yang, Y., Liu, R., Li, X. (2017). Enhanced removal of intracellular organic matters (IOM) from *Microcystis aeruginosa* by aluminum coagulation. *Separation and Purification Technology* 189, 279-287.
- Guo, Y.P., Qi, J.R., Yang, S.F., Yu, K.F., Wang, Z.C., Xu, H.D. (2002): 2. Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. *Material Chemistry and Physics* 78, 132–137.
- Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., Nayak, A. (2011): Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water Research* 45 (13), 4047-55.
- Gyllenhammar, I., Berger, U., Sundström, M., McCleaf, P., Eurén, K., Eriksson, S., Ahlgren, S., Lignell, S., Aune, M., Kotova, N., Glynn, A. (2015). Influence of contaminated drinking water on perfluoroalkyl acid levels in human serum – A case study from Uppsala, Sweden. *Environmental Research* 140, 673-683.
- Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E., Purnell, P. (2018). An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials* 344, 179–199.
- Handa, B.K. (1970). Chemistry of manganese in natural waters. *Chemical Geology* 5, 3, 161-165.
- Hansen, K.J., Clemen, L.A., Ellefson, M.E., Johnson, H.O. (2001). Compound-Specific, Quantitative Characterization of Organic Fluorochemicals in Biological Matrices. *Environmental Science and Technology* 35, 766-770.
- Hamid, F.S., Bhatti, S.M., Anuar, N. Anuar, N., Mohan, O., Periathamby, A. (2018). Worldwide distribution and abundance of microplastic: How dire is the situation?. *Waste Management and Research* 36, 10, 873-897.
- Hem, J.D. Chemical equilibria and rates of manganese oxidation. *United States department of the interior stewart L. udall, geological survey, water-supply Papers* 1667A. Washington: US Government printing office; 1963.
- Henderson, R. K., Baker, A., Parsons, S. A., Jefferson, B. (2008b): Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. *Water Research* 42 (13), 3435-3445.
- 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.
- 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.
- Hiew, B. Y. Z., Lee, L. Y., Lai, K. Ch., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., Pan, G. T., Yang, T. Ch. K. (2018): Adsorptive decontamination of diclofenac by three-dimensional graphene-based adsorbent: Response surface methodology, adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies., *Environmental Research* 168, 241-253.
- Hitzfeld, B. C., Höger, S. J., Dietrich, D. R. (2000): Cyanobacterial toxins: Removal during drinking water treatment, and human risk assessment. *Environmental Health Perspectives* 108 (1), 113-122.

- Hnaňuková, 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.
- 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), 2954-64.
- Hoehn, R. C.; Barnes, D. B.; Thompson, B. C.; Randall, C. W.; Grizzard, T. J. a Shaffer, P. T. B. (1980): Algae as sources of trihalomethane precursors. *Journal American Water Works Association* 72(6), 344-350.
- Hong, H. C., Wong, M. H., Liang, Y. (2009): Amino acids as precursors of trihalomethane and haloacetic acid formation during chlorination. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56 (4), 638-645.
- Hölzer, J., Göen, T., Rauchfuss, K., Kraft, M., Angerer, J., Kleeschulte, P., Wilhelm, M. (2009). One-year follow-up of perfluorinated compounds in plasma of German residents from Arnsberg formerly exposed to PFOA-contaminated drinking water. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212 (5), 499-504.
- Hoyer, O., Lüsse, B., Bernhardt, H. (1985): Isolation and characterization of extracellular organic matter (EOM) from algae. *Zeitschrift für Wasser und Abwasserforschung* 18 (2), 76-90.
- 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.
- Huang, W. J., Cheng, B.L., Cheng, Y.L. (2007): Adsorption of Microcystin-LR by three types of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 141 (1), 115-122.
- 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.
- Hureiki, L., Croue, J. P., Legube, B. (1994): Chlorination studies of free and combined aminoacids. *Water Research* 28, 2521-2531.
- Chen, C., Chen, D., Xie, S., Quan, H., Luo, X., Guo, L. (2017): Adsorption Behaviors of Organic Micropollutants on Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66: Analysis of Surface Interactions. *Applied Materials and Interfaces* 9 (46), 41043-41054.
- Chen, G., Dussert, B.W., Suffet, I.H. (1997): Evaluation of granular activated carbons for removal of methylisoborneol to below odor threshold concentration in drinking water. *Water Research* 31 (5), 1155–1163.
- Cheng, W. P. (2002): Comparison of hydrolysis/coagulation behavior of polymeric and monomeric iron coagulants in humic acid solution. *Chemosphere* 47, 963-969.
- Ching, H-W., Tanaka, T.S., Elimelech, M. (1994). Dynamics of coagulation of kaolin particles with ferric chloride. *Water Research* 28, 3, 559-569.
- Chow, C. W. K., Drikas, M., House, J., Burch, M. D., Velzeboer, R. M. A. (1999): The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Water Research* 33 (15), 3253-3262.
- Chrost, R.H., Faust, M.A. (1983). Organic carbon release by phytoplankton: Its composition of dissolved utilisation by bacteriophytoplankton. *Journal of Plankton Research* 5 (4), 477-493.

- Julio, M., Julio, T., Bernardo, L. (2011): Influence of the apparent molecular size of humic substances on the efficiency of coagulation using Fenton's reagent. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 85(2), 833-847.
- Jurikova, M., Dvorakova, D., Pulkrabova, J. (2022). The occurrence of perfluoroalkyl substances (PFAS) in drinking water in the Czech Republic: a pilot study. *Environmental Science and Pollution Research* 29(40), 60341–6035.
- Kanna M, Wongnawa S, Sherdshoopongse P, a kol. Adsorption behavior of some metal ions on hydrated amorphous titanium dioxide surface. *Journal of Science and Technology* 27(5), 1017–1026.
- Kempisty, D. M., Arevalo, E., Spinelli, A. M., Edeback, V., Dickenson, E. R. V., Husted, C., Higgins, Ch. P., Summers, R. S., Knappe, D. R. U. (2022): Granular activated carbon adsorption. *Water Science* 4 (1), 1-14.
- Khobragade MU, Pal A. (2016). Adsorptive removal of Mn(II) from water and wastewater by surfactant modified alumina. *Desalination Water Treatment* 57, 2775–2786.
- Kim, J., Kang, L. (1998). Investigation of Coagulation mechanisms with Fe(III) Salt Using Jar Tests and Flocculation Dynamics. *Environmental Engineering Research* 3, 1, 11-19.
- Kim, H. C., Yu, M. J. (2005): Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Research* 39 (19), 4779-4789.
- Kim, M-K., Zoh, K-D. (2016): Occurrence and removals of micropollutants in water environment. *Environmental Engineering Research* 21 (4), 319-332.
- Klementová M., Motlochova M., Boháček J., Kupčík, J., Palatinus, L., Plizingrova, E., Szatmary, L., Šubrt, J. (2017): Metatitanic acid pseudomorphs after titanil sulfates: nanostructured sorbents and precursors for crystalline Titania with desired particle size and shape. *Cryst. Growth Desalination* 17, 6762–6769.
- Knappe, D. R.U. (2006): Surface chemistry effects in activated carbon adsorption of industrial pollutants. *Interface science in drinking water treatment. Theory and applications. Interface Science and Technology* 10, Newcombe, G., Dixon, D. (edit), Elsevier Ltd., 155-177.
- Kopecká, I., Pivokonský, M., Pivokonská, L., Hnat'uková, P., Šafaříková, J. (2014): Adsorption of peptides produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* onto granular activated carbon. *Carbon* 69, 595-608.
- Kutralam-Muniasamy, G., Shruti, V.C., Pérez-Guevara, F. Roy, P.D. (2023). Microplastic diagnostics in humans: “The 3Ps” Progress, problems, and prospects. *Science of the Total Environment* 856, 159164.
- Kurwadkar, S., Dane, J., Kanel, S.R., Nadagouda, M.N., Cawdrey, R.W., Ambade, B., Struckhoff, G.C., Wilkin, R. (2022). Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution. *Science of the Total Environment* 809, 151003.
- Kurtz, S., Bilek, F., Schlenstedt, J., Kochan, H.J. (2009). Treating Mine Water contaminated with Iron, Manganese and high solid Carbon Loads under Tropical Conditions. *Paper presented at Securing the Future and 8th ICARD*, June 23–26, Skellefteå, Sweden.
- Lambert, S., Wagner, M. (2017). Microplastics Are Contaminants of Emerging Concern in Freshwater Environments: An Overview. *Freshwater Microplastics*, 1–23.

- Leenheer, J. A., Croué, J. P. (2003): Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* 37 (1), 18A-26A.
- 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.
- Leslie, H.A., Velzen, M.J.M, Brandsma, S.H., Vethaak, A.D., Garcia-Vallejo, J.J., Lemoree, M.H. (2022). Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environmental International* 163, 107199.
- Li, N., Zhang, L., Chen, Y., Tian, Y., Wang, H. (2011). Adsorption behavior of Cu(II) onto titanate nanofibers prepared by alkali treatment. *Journal of Hazardous Materials* 189, 1-2, 265-272.
- 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 byproducts and odor& taste compounds. *Water Research* 46 (4), 1233-1240.
- Lim, X. (2019). Tainted water: the scientists tracing thousands of fluorinated chemicals in our environment. *Nature* 566, 26.
- Liu, J., Li, J., Zhao, Y., Wang, Y., Zhang, L., Wu, Y. (2010). The occurrence of perfluorinated alkyl compounds in human milk from different regions of China. *Environment International* 36, 433-438.
- Liu, F. F., Fan, J. L., Wang, S. G., Ma, G. H. (2013): Adsorption of natural organic matter analogues by multi-walled carbon nanotubes: Comparison with powdered activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 219, 450-458.
- Liu, W., Sun, W., Han, Y., Ahmad, M., Ni, J. (2014). Adsorption of Cu(II) and Cd(II) on titanate nanomaterials synthesized via hydrothermal method under different NaOH concentrations: Role of sodium content. *Colloids and Surface A. Physicochemical and Engineering Aspects* 452 (1), 138-147.
- López-Pacheco, I. Y., Silva-Núñez, A., Salinas-Salazar, C., Arévalo-Gallegos, A., Lizarazo-Holguin, L. A., Barceló, D., Iqbal, H. N., Parra-Saldívar, R. (2019): Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects. *Science of The Total Environment* 690, 1068-1088.
- Lu, X.; Chen, Z.; Yang, X. (1999): Spectroscopic study of aluminium speciation in removing humic substances by Al coagulation. *Water Research* 33 (15), 3271-3280.
- Luján-Facundo, M. J., Iborra-Clar, M. I., Mendoza-Roca, J. A., Alcaina-Miranda, M. I. (2019): Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant. *Journal of Cleaner Production* 238, 117866.
- Lundgren, S. (2014). Evaluation of the efficiency of treatment techniques in removing perfluoroalkyl substances from water. *Department of Aquatic Sciences and Assessment, Swedish University of Agricultural Sciences (SLU). Lennart Hjelm's väg 9, SE 750-07 Uppsala.*
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Ngheim, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C. (2014): A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* 473-474, 619-641.

- Ma, M., Liu, R., Liu, H., Qu, J., Jefferson, W. (2012): Effects and mechanisms of prechlorination on *Microcystis aeruginosa* removal by alum coagulation: Significance of the released intracellular organic matter. *Separation and Purification Technology* 86, 19-25.
- Maksimova, I.V., Bratkovskaya, L.B., Plekhanov, S.E. (2004). Extracellular carbohydrates and polysaccharides of the algae *Chlorella pyrenoidosa* Chick S-39. *Biology Bulletin* 31 (2), 175-181.
- Manojkumar, Y., Pilli, S., Rao, P.V., Tyagi, R.D. (2023). Sources, occurrence and toxic effects of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Neurotoxicology and Teratology* 97, 107174.
- 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, 1431-1442.
- Matilainen, A., Lindqvist, N., Korhonen, S. and Tuhkanen, T. (2002): Removal of NOM in the Different Stages of the Water Treatment Process. *Environment International* 28(6), 457-465.
- 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, 189-197.
- Matsui, Y., Nakao, S., Taniguchi, T., Matsushita, T. (2013): Geosmin and 2-methylisoborneol removal using superfine powdered activated carbon: shell adsorption and branchedpore kinetic model analysis and optimal particle size. *Water Research* 47, 2873–2880.
- Matsui, Y., Yoshida, T., Nakao, S., Knappe, D.R.U., Matsushita, T. (2012): Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine and conventionally sized powdered activated carbons. *Water Research* 46 (15), 4741–4749.
- Matsui, Y., Nakao, S., Sakamoto, A., Taniguchi, T., Pan, L., Matsushita, T., Shirasaki, N. (2015). Adsorption capacities of activated carbons for geosmin and 2-methylisoborneol vary with activated carbon particle size: Effect of adsorbent and adsorbate characteristics. *Water Research* 85, 95-102.
- McCleaf, P., Englund S, Östlund A, Lindegren K, Wiberg K, Ahrens L. (2017). Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests. *Water Research* 120, 77-87.
- Mehra, S., Sharma, K., Sharma, G, Singh, M., Chadha, P. (2020). Sources, Fate, and Impact of Microplastics in Aquatic Environment. In book: *Emerging Contaminants*, 1-19.
- Mokra, K. (2021). Endocrine Disruptor Potential of Short- and Long-Chain Perfluoroalkyl Substances (PFASs)—A Synthesis of Current Knowledge with Proposal of Molecular Mechanism. *International Journal of Molecular Sciences* 22 (4), 2148.
- Momani, F. A. (2007): Degradation of cyanobacteria anatoxin-a by advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology* 57 (1), 85-93.
- Momani, F. A., Smith, D., El-Din, M. G. (2008): Degradation of cyanobacteria toxin by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 150 (2), 238-249.
- Moreno-Castilla, C. (2004): Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42, 83–94.

- Motlochová M., Slovák V., Pližingrová E., Lidin, S., Šubrt, J. (2020): Highly efficient removal of Pb(ii), Cu(ii) and Cd(ii) from water by novel lithium, sodium and potassium titanate reusable microrods. *RSC Advances* 10 (7), 3694–3704.
- Muhib, M.I., Uddin, M.K., Rahman, M.M., Malafaia, G. (2023). Occurrence of microplastics in tap and bottled water, and food packaging: A narrative review on current knowledge. *Science of the Total Environment* 865 (20), 161274.
- Myklestad, S.M. (1995). Release of extracellular products by phytoplankton with special emphasis on polysaccharides. *Science of the Total Environment* 165, 155-164.
- Načeradská, J., Pivokonská, L., Pivokonský, M. (2019): On the importance of pH value in coagulation. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua* 68 (3), 222–230.
- National Toxicology Program (2016), NTP monograph on immunotoxicity associated with exposure to perfluorooctanoic acid (PFOA) or perfluorooctane sulfonate (PFOS). *Office of Health Assessment and Translation Division of the National Toxicology Program National Institute of Environmental Health Sciences*. U.S. Department of Health and Human Services.
- Newcombe, G. (2006): Removal of natural organic material and algal metabolites using activated carbon. In: Newcombe, G., Dixon, D., editors. *Interface science in drinking water treatment: Theory and application* 10, 133-153.
- Newcombe, G., Drikas, M. (1997): Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* 35 (9), 1239-1250.
- Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C. (2002a). Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterisation of the system and NOM adsorption. *Carbon* 40, 2135–2146.
- Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C., Knappe, D.R.U. (2002b). Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon II. Competitive effects. *Carbon* 40, 2147–2156.
- Nezami, S., Ghaemi, A., Yousefi, T. (2023). Application of titanium carbide/nitride (MXene)-based NPs in adsorption of radionuclides and heavy metal ions for wastewater remediation: A review. *Case Study in Chemical and Environmental Engineering* 7, 100326.
- 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 – ASCE* 131 (11), 1574-1582.
- Novikau, R., Lujanienė, G. (2022). Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review. *Journal of Environmental Management* 309, 114685.
- Novotná, K., Čermáková, L., Pivokonská, L., Cajthaml, T., Pivokonský, M. (2019): Microplastics in drinking water treatment – Current knowledge and research needs. *Science of The Total Environment*, 667, 730-740.
- O'Brien, S., Rauer, C., Ribeiro, F., Okoffo, E.D., Burrows, S.D., O'Brien, J.W., Wang, X., Wright, S.L., Thomas, K.V. (2023). There's something in the air: A review of sources, prevalence and behaviour of microplastics in the atmosphere. *Science of the Total Environment* 874, 162193.
- Oliver, B. G., Shindler, D. B. (1980): Trihalomethanes from the chlorination of aquatic algae. *Environmental Science and Technology* 14 (12), 1502-1505.



- Olsen, G.W., Church, TR, Miller JP, Burriss JM, Hansen KJ, Lundberg JK, Armitage JB, Herron RM, Medhdizadehkashi Z, Nobiletti JB, O'Neill EM, Mandel JH, Zobel LR. (2003). Perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in the serum of American Red Cross adult blood donors. *Environmental Health Perspectives* 111(16), 1892-901.
- Oriekhova, O., Stoll, S. (2014): Investigation of FeCl<sub>3</sub> induced coagulation processes using electrophoretic measurement, nanoparticle tracking analysis and dynamic light scattering: Importance of pH and colloid surface charge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 461, 212-219.
- Oßmann, B. (2021). Microplastics in drinking water?. Present state of knowledge and open questions. *Current Opinion in Food Science* 41, 44-51.
- Pan, Ch-G., Liu, Y-S., Ying, G-G. (2016): Perfluoroalkyl substances (PFASs) in wastewater treatment plants and drinking water treatment plants: Removal efficiency and exposure risk. *Water Research* 106, 562-570.
- Park, J.-A., Kang, J.-K., Jung, S.-M., Choi, J.-W., Lee, S.-H., Yargeau, V., Kim, S.-B. (2020): Investigating microcystin-LR adsorption mechanisms on mesoporous carbon, mesoporous silica, and their amino-functionalized form: surface chemistry, pore structure, and molecular characteristics. *Chemosphere* 247, 125811.
- Park, K.-Y., Ju, Y.-J., Yun, S.-J., Kweon, J.-H., 2019. Natural organic matter removal from algal-rich water and disinfection by-products formation potential reduction by powdered activated carbon adsorption. *Journal of Environmental Management* 235, 310–318.
- Park, S.H., Cho, H.J., Ryu, Ch., Park, Y-K. (2016). Removal of copper(II) in aqueous solution using pyrolytic biochars derived from red macroalga *Porphyra tenera*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 36, 314-319.
- Park., J-A., Jung, S-M., Yi, I-G., Choi, J-W., Kim, S-B., Lee, S-H. (2017). Adsorption of microcystin-LR on mesoporous carbons and its potential use in drinking water source. *Chemosphere* 177, 15-23.
- Pelch, K.E., McKnight, T., Reade, A. (2023). 70 analyte PFAS test method highlights need for expanded testing of PFAS in drinking water. *Science of the Total Environment* 876, 162978.
- Pelekani, C., Snoeyink, V. L. (1999): Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. *Water Research* 33 (5), 1209-1219.
- Pendleton, P., Schumann, R., Wong, S. H. (2001): Microcystin-LR adsorption by activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 240 (1), 1-8.
- Penru, Y., Simon, F. X., Guastalli, A., Esplugas, S., Baig, S. (2013). Characterization of natural organic matter from Mediterranean coastal seawater. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, 62, 42–51.
- Phong, H.N.V, Ngo, H.H., Guo, W., Nguyen, T.M.H, Li, J., Liang, H., Deng, L., Chen, Z., Nguyen, T.A.H. (2020). Poly-and perfluoroalkyl substances in water and wastewater: A comprehensive review from sources to remediation. *Journal of Water Process Engineering* 36, 101393.
- Piccolo, A. (2001). The Supramolecular structure of Humic Substances. *Soil Science* 166, 11, 810-832.
- Pitter, P. (2015). *Hydrochemie*. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, ISBN 978-80-7080-928-0.

- Piva, E., Fais, P., Ioime, P., Forcato, M., Viel, G., Cecchetto, G., Pascali, J.P. (2023). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) presence in food: Comparison among fresh, frozen and ready-to-eat vegetables. *Food Chemistry* 410, 135415.
- Pivokonský, M., Bubáková, P., Pivokonská, L., Knesl, B. (2011): Tvorba suspenze při úpravě vody. Teorie a praxe. *SOVAK ČR*, Líbeznice, 218 s.
- 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.
- Pivokonský, M., Kopecká, I., Čermáková, L., Fialová, K., Novotná, K., Cajthaml, T., Henderson, R. K., Pivokonská, L. (2021): Current knowledge in the field of algal organic matter adsorption onto activated carbon in drinking water treatment, *Science of the Total Environment* 799, 149455.
- 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.
- Pivokonský, M., Pivokonská, L., Bubáková, P., Janda, V. (2010): Úprava vody s obsahem huminových látek. *Chemické listy* 104 (5), 1015-1022.
- Pivokonský, M., Šafariková, 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.
- 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.
- Pivokonský, M., Pivokonská, L., Baumeltová, J., Bubáková, P., (2009a). The effect of cellular organic matter produced by cyanobacteria *Microcystis aeruginosa* on water purification). *Journal of Hydrology and Hydromechanics* 57 (2), 121-129.
- Pivokonský, M., Polášek, P., Pivokonská, L., Tomášková, H., (2009b). 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.
- Pivokonský, M., Načeradská, J., Brabenec, T., Novotná, K., Barešová, M., Janda, V., 2015. The impact of interactions between algal organic matter and humic substances on coagulation. *Water Research*, 84, 278-285.
- Plakas, K. V., Karabelas, A. J. (2012): Removal of pesticides from water by NF and RO membranes — A review. *Desalination* 287, 255-265.
- Plummer, J. D., Edwald, J. K. (2001): Effect of ozone on algae as precursors for trihalogenmethane and haloacetic acids production. *Environmental Science and Technology* 35 (18), 3661-3668.
- Podder, A., Sadmani, A.H.M.A., Reinhart, D., Chang, N-B. Goel, R. (2021). Per and polyfluoroalkyl substances (PFAS) as a contaminant of emerging concern in surface water: A transboundary review of their occurrences and toxicity effects. *Journal of Hazardous Materials* 419, 126361.

- Polášek, P. and Mutl, S. (1995). Guidelines to Coagulation and Flocculation for Surface Waters: Volume 2: *Evaluation of Treatment Process Efficiency of Different Waterworks—Case Studies*. PPA, Johannesburg.
- Pramanik, B.K. Pramanik, S.K., Suja, F. (2015). A comparative study of coagulation, granular- and powdered-activated carbon for the removal of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment. *Environmental Technology* 36, 20, 2610-2617.
- Rabe, M., Verdes, D., Seeger, S. (2011): Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* 162 (1-2), 87-106.
- Rahman, A., Sarkar, A., Yadav, O.P., Achari, G., Slobodnik, J. (2021). Potential human health risks due to environmental exposure to nano- and microplastics and knowledge gaps: A scoping review. *Science of Total Environment* 757, 143872.
- Rahman, M. F., Peldszus, S., & Anderson, W. B. (2014): Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review. *Water Research*, 50, 318-340.
- Reckhow, D. A., Singer, P. C., Malcolm, R. L. (1990): Chlorination of humic materials: by-product formation and chemical interpretations. *Environmental Science* 24 (11), 1655-1664.
- Rudi, N.N., Muhamad, M.S., Chuan, L.T., Alipal, J., Omar, S., Hamidon, N., Hamid, N.H.A., Sunar, N.M., Ali, R., Harun, H. (2020). Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. *Heliyon* 6, e05049.
- Saawarn, B. Mahanty, B., Hait, S., Hussain, S. (2022): Sources, occurrence, and treatment techniques of per- and polyfluoroalkyl substances in aqueous matrices: A comprehensive review. *Environmental Research* 214 (4), 114004.
- Saeidi, N., Kopinke, F-D., Georgi, A. (2020): Understanding the effect of carbon surface chemistry on adsorption of perfluorinated alkyl substances. *Chemical Engineering Journal* 381, 122689.
- Salman, J. M., Njoku, V. O., Hameed, B. H. (2011): Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 174 (1), 41-48.
- Santillo, D., Miller, K., Johnson, P. (2017). Microplastics as contaminants in commercially important seafood species. *Integrated Environmental Assessment and Management* 13 (3), 516-521.
- Savova, D., Petrova, N., Yardimb, M.F., Ekinici, E., Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova, V. (2003). The influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solution. *Carbon* 41 (10), 1897–1903.
- Sebben, D., Pendleton, P. (2015): Analysis of ionic strength effects on the adsorption of simple amino acids. *Journal of colloid and interface science* 443, 153-161.
- Selley, R. C., (2000): Allochthonous Sediments. *Applied Sedimentology* 329-393.
- Sharma, G.K., Jena, R.K., Ray, P., Yadav, K.K., Moharana, P.Ch., Cabral-Pinto, M.M.S., Bordoloi, G. (2021). Evaluating the geochemistry of groundwater contamination with iron and manganese and probabilistic human health risk assessment in endemic areas of the world's largest River Island, India. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 87, 103690.

- Sharp, E.L., Parson, S.A., Jefferson B. (2006): Coagulation of NOM: linking character to treatment. *Water Science Technology* 53 (7), 67-76.
- Shi, W., Bi, L., Pan, G. (2016): Effect of algal flocculation on dissolved organic matters using cationic starch modified soils. *Journal of Environmental Sciences*, 45, 177-184.
- Shivakoti, B. R., Fujii, S., Nozoe, M., Tanaka, S., Kunacheva, C. (2010). Perfluorinated chemicals (PFCs) in water purification plants (WPPs) with advanced treatment processes. *Water Supply* 10 (1), 87-95.
- Scheufele, F. B., Módenes, A. N., Borba, C. E., Ribeiro, C., Espinoza-Quiñones, F. R., Bergamasco, R., Pereira, N. C. (2016): Monolayer – multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal* (284), 1328-1341.
- Schlesinger, W.H., Biogeochemistry: An Analysis of Global Change, 588 pp., *Academic*, San Diego, Calif., 1997.
- 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.
- Sillanpaa, M., Ncibi, M. Ch., Marilainen, A., Vepsäläinen, M. (2018): Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. *Chemosphere* 190, 54-71.
- Silvério, F., Reis, M.J.D., Tronto, J., Valim, J.B. (2008). Adsorption of phenylalanine on layered double hydroxides: effect of temperature and ionic strength. *Journal of Materials Science* 43 (2), 434–439.
- Singer, P. C. (1999): Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. *Water Science and Technology* 40 (9), 25-30.
- Snoeyink, V. L., Summers. R. S. (1999): Water Quality and Treatment – A handbook of community water supplies: Chapter 13 - Adsorption of organic compounds, 5th ed. *American Water Works Association*, McGraw-Hill, New York, 1-83.
- Son, H., Kim, T., Yoom, H-S., Zhao, D., An, B. (2020): The Adsorption Selectivity of Short and Long Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) from Surface Water Using Powder-Activated Carbon. *Water* 12, 3287.
- Sountharajah, D.P, Loganathan, P., Kandasamy, J., Vigneswaran, S. (2015). Adsorptive removal of heavy metals from water using sodium titanate nanofibres loaded onto GAC in fixed-bed columns. *Journal of Hazardous Materials* 287, 306–316.
- Söregård, M., Östblom, E., Köhler, S. J., Ahrens, L. (2020): Adsorption behavior of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) to 44 inorganic and organic sorbents and use of dyes as proxies for PFAS sorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (3), 103744.
- Sugiura, N., Nishimura, O., Kani, Y., Inamori, Y., Sudo, R. (1997). Evaluation of activated carbons for removal of musty odor compounds in the presence of competitive organics. *Environmental Technology* 18 (4), 455–459.
- Surendran, U., Jayakumar, M., Raja, P., Goinath, G., Chellam, P.V. (2023). Microplastics in terrestrial ecosystem: Sources and migration in soil environment. *Chemosphere* 318, 137946.
- Szajdzinska-Pietek, E., Gebicki, J.L., 2000. Pulse radiolytic investigation of perfluorinated surfactants in aqueous solutions. *Research on Chemical Intermediates* 26 (9), 897-912.

- 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.
- 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.
- Takaara, T., Sano, D., Masago, Y., Omura, T. (2010). Surface-retained organic matter of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride in drinking water treatment. *Water Research* 44 (13), 3781-3786.
- Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Watanabe, I., Tanabe, S., Kannan, K. (2011). Fate of Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes. *Water Research* 45 (13), 3925-3932.
- Tan, Y., Kilduf, J. E., Kitis, M., Karanfil, T. (2004): Dissolved organic matter removal and disinfection byproduct formation control using ion exchange. *Desalination* 176 (1-3), 189-200.
- Terzyk, A., P., Rychlicki, G., Biniak, S., Łukaszewicz, J. P. (2003): New correlations between the composition of the surface layer of carbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol is adsorbed at different temperatures and pH. *Journal of Colloid and Interface Science* 257, 13-30.
- Thurman, E.M. (1985). Organic Geochemistry of Natural Waters. Developments in Biogeochemistry, *Springer Dordrecht*, ISSN: 978-90-247-3143-5.
- Trehy, M. L., Yost, R. A., Miles, C. J. (1986): Chlorination by products of amino acids in natural waters. *Environmental Science and Technology* 20, 1117-1122.
- Uurasjärvi, E., Hartikainen, S., Setälä, O., Lehtiniemi, M., Koistinen, A. (2020). Microplastic concentrations, size distribution, and polymer types in the surface waters of a northern European lake. *Water Environmental Research* 92, 1, 149-156.
- Velarde, L., Nabavi, M.S., Escalera, E., Anttim N-L., Akhtar, F. (2023). Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. *Chemosphere* 328, 138508.
- Wang, W., Mi, X., Shi, H., Zhang, X., Zhou, Z., Li, Ch., Zhu, D. (2022): Adsorption behaviour and mechanism of the PFOS substitute OBS (sodium p-perfluorous nonenoxybenzene sulfonate) on activated carbon. *Royal Society Open Science* 6, 191069.
- Wang, Q., Zietzschmann, F., Yu, J., Hofman, R., An, W., Yang, M., Rietveld, L.C. (2020). Projecting competition between 2-methylisoborneol and natural organic matter in adsorption onto activated carbon from ozonated source waters. *Water Research* 173, 115574.
- Wershaw, R.L. (1999). Molecular aggregation of humic substances. *Soil Science* 164, 11, 803-813.
- World Health Organization. (1996). The World health report: 1996: fighting disease, fostering development / report of the Director-General. *World Health Organization*.
- World Health Organization. (2004). The World health report: 2004: Changing history. *World Health Organization*.
- World Health Organization. (2017). World health statistics 2017: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals. *World Health Organization*.

- Xiao, F., Simcik, M.F., Gulliver, J.S. (2013): Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation. *Water Research* 47 (1), 49-56.
- Xu, Y., Nakajima, T., Ohki, A. (2002): Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 92 (3), 275-287.
- Yang, Q., Wang, W., Liu, C., Wang, Y., & Sun, K. (2016): Effect of PFOS on glucocorticoid-induced changes in human decidual stromal cells in the first trimester of pregnancy. *Reproductive Toxicology* 63, 142-150.
- Yang, Y.Y., Jiang, J., Han, J., Li, W., Li, X., Leung, K.M.Y., Snyder, S.A., Alvarez, P.J.J. (2022). Which Micropollutants in Water Environments Deserve More Attention Globally?. *Environmental Science and Technology* 56 (1), 13-29.
- Yang, Y., Ok, Y.S., Kim, K.-H., K, E.E., Tsang, Y.F. (2017): Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment* 596-597, 303-230.
- Yang, X., Guo, W., and Shen, Q. (2011): Formation of disinfection byproducts from chlor (am)ination of algal organic matter. *Journal of Hazardous Materials* 197, 378388.
- Yang, Z. L., Gao, B. Y., Yue, Q. Y., Wang, Y. (2010): Effect of pH on the coagulation performance of Al-based coagulants and residual aluminium speciation during the treatment of humic acid-kaolin synthetic water. *Journal of Hazardous Materials* 178 (1-3), 596-603.
- Yang, J., Ching, Y.Ch., Kadokami, K., Ching, K.Y., Xu, S., Hu, G., Wang, J. (2022). Distribution and health risks of organic micropollutants from home dusts in Malaysia. *Chemosphere* 309 (1), 136600.
- Yu, J., Lan, P., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W. (2012): Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 225-226, 99-106.
- Yu, Q., Zhang, R., Deng, S., Huang, J., Yu, G. (2009): Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Water Research* 43, 1150-1158.
- Zhai, Y., Cao, X., Xia, X., Wang, B., Teng, Y., Li, X. (2021). Elevated Fe and Mn Concentrations in Groundwater in the Songnen Plain, Northeast China, and the Factors and Mechanisms Involved. *Agronomy* 11, 2392.
- Zhang, X.-J., Chen, C., Ding, J.-Q., Hou, A., 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.
- Zhang, K.-J., Gao, N.-Y., Deng, Y., Shui, M.-H., Tang, Y.-L. (2011): Granular activated carbon (GAC) adsorption of two algal odorants, dimethyl trisulfide and  $\beta$ -cyclocitral. *Desalination* 266, 231-237.
- 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, 23-29.
- Zhang, X., Fan, L., Roddick, F. A. (2013b): Understanding the fouling of a ceramic microfiltration membrane caused by algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa*. *Journal of Membrane Science* 447, 362-368.

- Zhang, K., Hamidian, A. H., Tubić, A., Zhang, Y., Fang, J. K. H., Wu, Ch., Lam, P. K. S. (2021): Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment: A review. *Environmental Pollution* 274, 116554.
- Zhu, S., Yin, D., Gao, N., Zhou, S., Wang, Z., Zhang, Z. (2016): Adsorption of two microcystins onto activated carbon: equilibrium, kinetic, and influential factors. *Desalination and Water Treatment* 57 (50), 23666-23674.
- Zoschke, K., Engel, Ch., Börnick, H., Worch, E. (2011). Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol onto powdered activated carbon at non-equilibrium conditions: influence of NOM and process modelling. *Water Research* 45, 4544–4550.
- Zularisam, A. W., Ismail, A. F., Salim, R. (2006): Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. *Desalination* 194 (1-3), 211-231.

**Citace disertační práce:**

Fialová, K., 2023. Pokročilé metody odstraňování obtížně koagulovatelných látek při úpravě vody. Disertační práce. Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Česká republika.

© pro nezveřejněné části Kateřina Fialová

Všechna práva vyhrazena

Jen pro nekomerční využití

[fialova@ih.cas.cz](mailto:fialova@ih.cas.cz)

Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i.

Akademie věd České republiky

Pod Paťankou 30/5

166 00 Praha 6

Česká republika

[www.ih.cas.cz](http://www.ih.cas.cz)

Ústav pro životní prostředí

Přírodovědecká fakulta

Univerzita Karlova

Benátská 2

128 00 Praha 2

Česká republika

[www.natur.cuni.cz](http://www.natur.cuni.cz)