

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Ústav pro životní prostředí

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí

Studijní obor: Ochrana životního prostředí



**Využití parametru specifické UV absorpance (SUVA)
pro charakterizaci přírodních organických látek**

Application of Specific UV Absorbance (SUVA)
for natural organic matter characterization

Tereza Vítková

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

květen 2016

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně s využitím uvedené literatury a informací, na něž odkazuji. Svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré (i přejeté) informace budou řádně citovány. Rovněž prohlašuji, že předložená bakalářská práce je totožná s elektronickou verzí vloženou do SIS.

V Praze dne 23. května 2016

Tereza Vítková

Ráda bych poděkovala RNDr. Martinu Pivokonskému, PhD. za vedení této práce, Mgr. Lence Čermákové za rady a dále mým blízkým a rodině za podporu nejen při psaní této bakalářské práce, ale v průběhu celého studia. Děkuji Vám.

Obsah

Abstrakt	5
Seznam použitých zkratk	7
1. Úvod	8
2. Organické látky ve vodě.....	9
2.1. AOM (Algal Organic Matter)	10
2.1.1. Vliv AOM na procesy úpravy vody	12
2.2. Huminové látky	13
2.2.1. Úprava vody s obsahem huminových látek.....	14
3. DBPs	15
4. Specifická UV absorbance	16
5. Vybrané studie	20
6. Zhodnocení	25
7. Závěr	28
8. Seznam použité literatury	29

Abstrakt

Předložená bakalářská práce se zaměřuje na charakterizaci parametru specifické UV absorbance SUVA (Specific UV Absorbance), která se v současné době používá při úpravě pitné vody k odhadnutí reaktivity přírodních organických látek (NOM – Natural Organic Matter) tvořit vedlejší produkty desinfekce vody. Nejprve byla použita pro posouzení potenciálu vzniku trihalogenmethanu (THM – Trihalogenmethan), kdy byla využita namísto složitějšího měření (Edzwald et al., 1985). Od té doby se její použití několikrát změnilo a v současné době se nejvíce studuje schopnost SUVA odhadnout tvorbu jednotlivých tříd DBPs (Disinfection By-Products - vedlejší produkty desinfekce vody) při hygienickém zabezpečení pitné vody. Většina studií zkoumá konkrétně tvorbu THM a HAAs (Haloacetic Acids – halogenderiváty kyseliny octové), které jsou přísně regulovány z důvodu jejich škodlivých vlastností pro životní prostředí i lidské zdraví. Její nespornou výhodou je rychlé a nepříliš náročné stanovení přímo v úpravárnách vod. Nicméně dosavadní studie mají poměrně rozporuplné závěry ohledně jejího praktického přínosu skutečně odhadnout, jak bude daná voda při úpravě reagovat s desinfekčním činidlem a tvořit DBPs. Na základě zhodnocení dostupné literatury se SUVA jeví jako vhodná spíše pro vody huminového charakteru, které jsou svými fyzikálními vlastnostmi podobné. Naopak pro vody s obsahem AOM je použití SUVA zavádějící, jelikož při dané vlnové délce nepostihuje základní složky AOM (proteiny, sacharidy). Dále by bylo vhodné studovat tento parametr při různých fyzikálních podmínkách (např. pH, teplota nebo délka reakční doby) a zjistit, zda tyto faktory hodnotu SUVA ovlivňují, případně jak.

Klíčová slova

Specifická UV absorbance (SUVA), přírodní organické látky (NOM – Natural Organic Matter), úprava vody, vedlejší produkty desinfekce vody (DBPs)

Abstract

This bachelor thesis focuses on the characterization of parameter of specific UV absorbance SUVA, which has currently been used during water treatment to estimate the reactivity of natural organic matter (NOM) to form byproducts of water disinfection. First, it was used to assess the potential formation of trihalogenmethane (THM) and it has been used instead of complicated measurement (Edzwald et al., 1985). Since then, its use has amended several times and currently the SUVA ability to predict the formation of individual classes of DBPs (Disinfection By-Products) on hygiene of drinking water has been studied most. Most of the studies examine in particular the formation of THMs and HAAS (haloacetic acids) which are strictly regulated because of their harmful properties for the environment and human health. Its unquestionable advantage is a quick and easy setting directly in the water treatment plants. However, the existing studies provide quite contradictory conclusions regarding its practical benefits to really predict how the water reacts with disinfectant and forms DBPs during the treatment. Based on the evaluation of the available literature SUVA seems to be more suitable for humic nature water which is similar with its physical properties. Vice versa, using SUVA for water containing AOM is misleading because it doesn't involve the AOM basic components (proteins, carbohydrates) at a given wavelength. It would also be proper to study this parameter under different physical conditions (eg. pH, temperature and length of reaction time) and to realize whether these factors affect the value of SUVA or how.

Key words

Specific UV Absorbance (SUVA), Natural Organic Matter (NOM), Water treatment, Disinfection By-Products (DBPs)

Seznam použitých zkratk

AOM (Algal Organic Matter) – organické látky produkované fytoplanktonem

COM (Cellular Organic Matter) – celulární organické látky

DBPs (Disinfection By-Products) – vedlejší produkty desinfekce vody

DHAA (Dihalogenacetic Acid) – kyselina dihalogenoctová

DOC (Dissolved Organic Carbon) – rozpuštěný organický uhlík

EOM (Extracellular Organic Matter) – extracelulární organické látky

HAAs (Haloacetic Acids) – halogenderiváty kyseliny octové

IOM (Intracellular Organic Matter) – intracelulární organické látky

NOM (Natural Organic Matter) – přírodní organické látky

SOM (Surface-bonded/Surface-retained Organic Matter) – organické látky vázané na povrchu buněk

SUVA (Specific UV Absorbance) – specifická UV absorbance při 254 nm

THAA (Trihalogenacetic Acid) – kyselina trihalogenoctová

THMs (Trihalogenmethanes) – trihalogenmetany

TOC (Total Organic Carbon) – celkový organický uhlík

TTHMFP (Total THM Formation Potential) – celkový potenciál vzniku THM

UTOX (Unknown Total Organic Halogen) – veškeré neznámé organické halogeny

1. Úvod

V povrchových vodách se vyskytuje velké množství přírodních organických látek (NOM – Natural Organic Matter) různého původu a vlastností (Swietlik, Sikorska, 2004; Pivokonský et al., 2006; Matilainen et al., 2011). Převážně jsou NOM tvořeny huminovými látkami (huminové kyseliny, fulvokyseliny) a nezanedbatelnou část NOM také tvoří látky nehuminového charakteru, tzv. AOM (AOM – Algal Organic Matter). Tyto látky se do vody dostávají během činnosti a následného odumírání řas. AOM se skládají hlavně z peptidů a proteinů (Pivokonský et al., 2006, 2014). V procesu úpravy povrchových vod na vodu pitnou způsobují tyto látky značné technologické problémy, např. poruchy koagulace, zanášení membrán (Zhang et al., 2013b). Aby je bylo možné v úpravě vody překonat, je potřeba tyto látky a jejich množství stanovit.

Stanovení jednotlivých organických látek v procesu úpravy surové vody na pitnou je technicky obtížné a nákladné, proto se využívají náhradní parametry, které tyto látky měří či stanovují rychleji a levněji. Mezi metody, které se zdají být užitečné při poznávání povahy NOM patří kromě UV absorbance a rozpuštěného organického uhlíku DOC uhlík (DOC - Dissolved Organic Carbon) také specifická UV absorbance (SUVA) (Swietlik, Sikorská, 2004; Ates et al. 2007; Hua et al., 2015; Roccaro et al., 2015).

Absorbance UV_{254} je standartním ukazatelem aromatických sloučenin uhlíku (Traina et al., 1990; Chin et al., 1994). A spolu s DOC vytváří kvantitativní měřítko obsahu aromatických sloučenin na jednotku koncentrace uhlíku (Edzwald et al., 1985; Fram et al., 1999; Kitis et al., 2003; Swietlik, Sikorská, 2004; Roccaro et al., 2015).

V posledních dvou desetiletích se SUVA začala častěji používat u výzkumů úpravy pitné vody, protože poskytuje informace o charakteru DOC a přístupnost jeho odstraňování při úpravě vody. Mimo to je SUVA charakterizačním parametrem pro posouzení reaktivity NOM. Silná korelace také byla studována mezi SUVA a predikcí potenciálu tvorby DBPs při hygienickém zabezpečení vody (Reckhow et al, 1990; Korshin et al., 1999; Croue et al, 2000; Kitis et al., 2002; Weishaar et al., 2003; Chow et al., 2006).

Využití tohoto parametru je značně diskutabilní. Cílem bakalářské práce je tedy zhodnotit využití parametru specifické absorbance v ultrafialové oblasti pro charakterizaci přírodních organických látek při úpravě vody.

2. Organické látky ve vodě

Povrchové i podzemní vody obsahují řadu přírodních organických látek, tzv. NOM (Natural Organic Matter) (Leenheer a Croué, 2003; Pivokonský et al., 2006; Matileinen, 2011). Jedná se o směs organických látek různých vlastností a charakteru, s rozdílnou strukturou, molekulovou hmotností a velikostí (Swietlik, Sikorska, 2004; Pivokonský et al., 2006, 2014; Henderson et al., 2008a; Šafaříková et al., 2013). Přítomnost těchto látek negativně ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody, zejména negativně ovlivňují barvu vody, způsobují pěnivost a jsou zdrojem pachů a karcinogenních látek (Takaara et al. 2005; Pivokonský et al., 2006; Richardson et al. 2007; Shutova et al. 2013). Jejich zvýšená koncentrace mění chemismus vody a následně její upravitelnost (Pivokonský et al., 2006).

NOM se ve vodách vyskytují jako nerozpuštěné (POM/SOM – Particulate/Suspended Organic Matter) a rozpuštěné organické látky (DOM – Dissolved Organic Matter). Rozpuštěné látky dále dělíme na látky nehumínového charakteru a humínové látky (fulvokyseliny a humínové kyseliny). Látky nehumínového charakteru jsou zastoupeny zejména látkami produkovanými fytoplanktonem, v odborné literatuře označované jako AOM (Algal Organic Matter) (Pivokonský et al., 2006).

Z hlediska úpravy vody mají největší význam DOM, které jsou původu alochtonního a autochtonního. Alochtonní látky se do vody dostávají z okolního prostředí a jejich příkladem může být rašelinný humus nebo výluhy z tlejícího dřeva. Autochtonní látky vznikají přímo ve vodě a řadí se k nim především fytoplankton a jeho biologické a chemické přeměny (Leloup et al., 2013).

2.1. AOM (Algal Organic Matter)

AOM (Algal Organic Matter) jsou produkovány zejména fytoplanktonem (Pivokonský et al., 2006). V povrchových vodách se tyto látky vyskytují sezónně a ve vegetačním období mohou tvořit významnou část z celkového množství NOM. Do vody se AOM dostávají dvěma hlavními mechanismy a to během metabolických pochodů fytoplanktonu jako tzv. extracelulární organické látky (EOM - Extracellular Organic Matter) (Pivokonský et al., 2006; Henderson et al., 2008b; Li et al., 2012; Pivokonský et al., 2014). Při odumírání buněk a jejich rozkladu jsou pak do vody uvolňovány tzv. intracelulární organické látky (IOM - Intracellular Organic Matter). Při lyzi buněk se také uvolňují tzv. SOM (Surface-bounded/retained Organic Matter), které jsou vázané na povrchu buněk. IOM a SOM se souhrnně označují jako tzv. celulární organické látky (COM - Cellular Organic Matter) (Takaara et al., 2005; Pivokonský et al., 2014). Do upravované vody se mohou dostat i během úpravy v důsledku jejich chemického či mechanického poškození (Nguyen et al., 2005; Pivokonský et al., 2014).

Charakter, chemické složení a množství AOM, které jsou do vody uvolňovány, se liší v závislosti na druhu a stáří fytoplanktonu (Pivokonský et al., 2006; 2014). V exponenciální fázi organismy produkují zejména EOM z metabolických pochodů, tedy zásobní látky. Ve stacionární fázi, kdy dochází k většímu odumírání buněk, se do vody uvolňují celulární látky s vyšším obsahem peptidů/proteinů, a tím se podíl COM v koncentraci AOM zvyšuje (Pivokonský et al., 2006; 2014).

AOM obsahují v rámci molekulových hmotností široké spektrum sloučenin s molekulovými hmotnostmi od několika Da po stovky kDa. Studie Pivokonský et al. (2014) uvádí, že 40-70 % hmotnostního množství AOM u sinic jsou peptidy/proteiny, avšak u zelených řas toto rozmezí činí 12-50 % (White, 1987; Brown, 1991; Chronakis, 2001; Pivokonský et al., 2006, 2014). Dále se prokázalo, že starší kultury obsahují vyšší počet dusíkatých látek (Pivokonský et al., 2006, 2014; Henderson et al., 2008b; Fang et al., 2010; Huang et al., 2012). U určitých druhů sinic (*Microcystis aeruginosa*) a rozsivek (*Fragilaria crotonensis*) mohou proteinové látky představovat více než polovinu z celkového DOC (Dissolved Organic Carbon – rozpuštěný organický uhlík) celulárních organických látek (Pivokonský et al., 2014).

AOM se převážně skládají z hydrofilních sloučenin. Předpokládá se, že hydrofilní frakce obsahuje sacharidy, polysacharidy, hydroxykyseliny, nízkomolekulární karboxylové kyseliny, aminokyseliny, aminosacharidy, peptidy, nízkomolekulární alkylalkoholy, aldehydy a ketony, zatímco hydrofobní frakce se skládá z uhlovodíků, vysokomolekulárních alkylaminů, mastných kyselin, aromatických kyselin a fenolů (Edzwald, 1993; Penru et al., 2013).

Významnou součástí AOM jsou polysacharidy a heteropolysacharidy, které jsou složeny z monosacharidů, např.: arabinosa, glukosa, galaktosa, manna, fukosa, rhamnosa, xylosa a také uronové kyseliny (Fogg, 1971; Hellebust, 1974; Hoyer et al., 1985; Maksimova et al., 2004).

Další významnou složkou jsou dusíkaté látky, mezi které patří aminokyseliny, peptidy a proteiny. V EOM zelených řas se běžně nacházejí aminokyseliny a peptidy. Sinice vylučují do vody poměrně velká množství proteinů (Hellebust, 1974). Do této skupiny můžeme zařadit také glykoproteiny, glukosamin, nukleové kyseliny nebo některé enzymy, vitamíny, inhibitory a stimulatory růstu (Fogg, 1971; Hellebust, 1974). Proteiny se mohou vylučovat jako součást COM hlavně při odumírání řas a sinic (Pivokonský et al., 2006). Mezi peptidy/proteiny také patří produkty sekundárního metabolismu fytoplanktonu, toxické cyanotoxiny. Tyto látky se uvolňují nejčastěji až při lyzi buněk fytoplanktonu, a proto jsou řazeny mezi COM (Fogg, 1971).

Z méně zastoupených látek patří do AOM organické kyseliny, které jsou součástí EOM i COM (Fogg, 1971; Hellebust, 1974). Dominuje mezi nimi především kyselina glykolová. Při nepříznivých podmínkách (omezení fotosyntézy, nízký poměr CO₂ a O₂, vysoká intenzita světla a nedostatek živin) je vylučován glykolát (sůl kyseliny glykolové) a jeho množství závisí na druhu organismu (Fogg, 1971, 1983; Hellebust, 1974).

Další součástí AOM jsou také lipidy a mastné kyseliny, které se nachází spíše v COM, případně u některých druhů v EOM. Fenolové sloučeniny se vykytují pouze jako COM u některých druhů mořských řas (Hellebust, 1974). Organické fosfáty, které vylučují poškozené buňky při lyzi, jsou součástí COM složky (Fogg, 1971; Hellebust, 1974). Aldehydy a ketony, které uvolňují běžnější druhy řas (např. *Chlamydomonas globosa*, *Synura petersenii*) způsobující zápach a řadíme je k COM i EOM (Fogg, 1971; Hellebust, 1974).

2.1.1. Vliv AOM na procesy úpravy vody

Z dosavadního výzkumu vyplývá, že odstraňování AOM je obtížné (Widrig et al., 1996; Henderson et al., 2008b; Pivokonský et al., 2009; Šafaříková et al., 2013; Zhang et al., 2013b; Kopecká et al., 2014). Při úpravě povrchové vody na vodu pitnou způsobují AOM problémy, které mohou způsobit až zhroucení procesu úpravy vody (Zhang et al., 2013b). AOM v surové vodě ovlivňují zbarvení vody, její zápach (Li et al., 2012) a v neposlední řadě koagulaci, která je nejběžnějším způsobem jejich odstranění (Pivokonský et al., 2009; 2011; Šafaříková et al., 2013). Účinnost koagulace je ovlivněná především druhem a množstvím AOM ve vodě, typem a dávkou koagulantu, reakčním pH a dalšími faktory (Widrig et al., 1996; Gregor et al., 1997; Pivokonský et al., 2009).

Poruchy koagulace se vyznačují zvýšeným obsahem organických látek, hliníku či železa v upravené vodě (Pivokonský et al., 2006, 2012; Šafaříková et al., 2013). Dále také způsobují poruchy při následném odstranění zákalotvorných látek (hlinitokřemičitanů) (Šafaříková et al., 2013) nebo zanáší membránové filtry (Her et al., 2004; Qu et al., 2012; Zhang et al., 2013b). AOM mohou také negativně ovlivňovat proces adsorpce na aktivním uhlí (Hnaťuková et al., 2011; Kopecká et al., 2014) a neméně důležitý je i jejich vliv na tvorbu THMs a HAAs, jejichž tvorby jsou prekurzorem (Nguyen et al., 2005; Hong et al., 2008; Huang et al., 2009; Fang et al., 2010; Li et al., 2012).

2.2. Huminové látky

Převažujícím typem NOM ve většině povrchových vod jsou huminové látky. Jejich chemická struktura je složitá a vznik není zcela objasněn. Doposud bylo popsáno několik teoretických přístupů. Mezi nejznámější patří teorie degradační (ligninová) a syntetická (polyfenolová) (McDonald et al., 2004). Podle degradační teorie vznikají huminové látky mikrobiálním rozkladem odumřelé rostlinné hmoty. Z těchto těžko rozložitelných látek (např. lignin, kutin) postupně vznikají vysokomolekulární huminy. Z nich postupně oxidačními procesy vznikají huminové kyseliny a fulvokyseliny, jež jsou poté dále degradovány na ještě menší molekuly, v konečném důsledku mohou být postupně rozloženy až na oxid uhličitý (CO_2) a vodu (H_2O). Teorie syntetická v podstatě předpokládá opačný princip. Nejprve vznik malých molekul (např. fenoly, karboxylové kyseliny) z odumřelých rostlinných tkání a z nich jsou poté syntézou postupně tvořeny fulvokyseliny, huminové látky a nakonec huminy. Je pravděpodobné, že oba tyto mechanismy vzniku huminových látek probíhají v přírodě souběžně, mohou se i vzájemně prolínat. Ve vodním prostředí převažuje degradační mechanismus, zatímco v terestrických ekosystémech zřejmě dominuje syntetický (McDonald et al., 2004; Pivokonský et al., 2010).

Huminové látky jsou z chemického hlediska tvořeny z větší části uhlíkem, dále pak kyslíkem, vodíkem, dusíkem a sírou. Huminové látky jsou aromatického charakteru a řadí se do skupiny polyfenolů a polykarboxylových kyselin. Funkčními skupinami, které jsou pro huminové látky charakteristické, jsou hlavně karboxylové a hydroxylové skupiny.

Dále se huminové látky dělí dle fyzikálně-chemických vlastností na humusové kyseliny, huminy a humusové uhlí (Chin et al, 1994; Stum et al, 1996). Tyto látky jsou si strukturně velmi podobné, ale z hydrochemického hlediska jsou významné pouze humusové kyseliny, které jsou jako jediné rozpustné ve vodě.

Nejčastěji se však huminové látky dělí pouze na huminové kyseliny, fulvokyseliny a huminy (Edwards et al., 1985). Rozlišují se na základě odlišné rozpustnosti v kyselém či alkalickém prostředí. Huminové kyseliny se rozpouští pouze v zásadách, fulvokyseliny jsou rozpustné v celé škále pH, tedy v zásadách i kyselinách a huminy se nerozpouští ani v jednom typu vodního prostředí (Domany et al., 2002; McDonald et al., 2004; Pivokonský et al., 2010). Díky lepší rozpustnosti jsou ve vodách více zastoupeny fulvokyseliny.

Dalšími vlastnostmi, kterými se dají huminové látky odlišit, může být kyselost, molekulová hmotnost nebo funkční skupiny (Muscolo et al., 2013). Huminové kyseliny obsahují více aromatických jader, mají vyšší molekulové hmotnosti a více heterogenní strukturu. Fulvokyseliny mají naopak více karboxylových skupin než huminové kyseliny, tudíž mají výrazně kyselejší charakter. Huminové kyseliny také mají vyšší procentuální obsah uhlíku a nižší procentuální obsah kyslíku oproti fulvokyselinám (Bolto, 2002; Domany et al., 2002; Leenheer et al., 2002; Tang et al., 2014;).

2.2.1. Úprava vody s obsahem huminových látek

Huminové kyseliny jsou vysokomolekulární látky a lze je z vody snadněji odstranit než nízkomolekulární fulvokyseliny (Chin et al., 1994; Pivokonsky, 2010). Pro úpravu vody obsahující vyšší množství fulvokyselin je tedy vhodnější po koagulaci použít ještě membránovou filtraci nebo adsorpci na aktivním uhlí (Amin a Jayson, 1996; Alborzfar et al., 1998; Pivokonský et al., 2010; Liu et al., 2011). Platí však, že huminové látky obecně se z vody odstraňují lépe než organické látky nehuminové povahy (tzn. polysacharidy, proteiny) z důvodu jejich vysokomolekulární povahy.

Procesy, jimiž se mohou z povrchových vod odstraňovat huminové látky, jsou koagulace/flokulace, membránová filtrace, sorpční procesy, iontová výměna, nebo částečně také procesy oxidační a biochemické (Bolto et al., 2002). Pro zvýšení účinnosti lze také zařadit předúpravu pomocí UV záření a předoxidaci (Alborzfar et al., 1998; Wang et al., 2014a). Účinnost těchto procesů je ovlivněna molekulovou hmotností, heterogenitou struktury a polaritou molekul huminových látek (McDonald et al., 2004).

Při odstraňování huminových látek se nejběžněji používá koagulace, případně pro vyšší účinnost doplněná o další z výše uvedených metod (Alborzar et al., 1998; Siéliéchi et al., 2008; Pivokonský et al., 2010; Liu et al., 2011; Wang et al., 2014a). Pro co nejúčinnější koagulaci huminových látek je také důležité dosáhnout optimálního reakčního pH vody (Cheng, 2002; Lin et al., 2014).

3. DBPs

Organické látky (HL a AOM) také fungují jako prekurzory vzniku zdravotně závadných látek během hygienického zabezpečení (tzv. Desinfection By-Products - DBPs), což způsobuje při úpravě pitné vody značné problémy (Bolto et al., 2002; Jung et al., 2005).

DBPs vznikají během chlorace nebo chloraminace za přítomnosti organických látek (Marhaba a Van, 2000; Ates et al., 2007; Yang et al., 2015). Jejich koncentrace ve vodách se pohybují v řádu $\mu\text{g/L}$ (Plummer a Edzwald, 2002; Zhang a Minear, 2004). Do dnešní doby jich bylo identifikováno téměř 700 a mnoho z nich negativně ovlivňuje zdraví. V posledních desetiletích se zvyšuje zájem o tyto sloučeniny, mnoho z nich patří do skupin s karcinogenními nebo genotoxickými účinky (Ates et al., 2006; Richardson et al., 2007; Guilherme a Rodriguez, 2014) a výskyt několika z nich ve vodě je regulován (Roccaro et al., 2005).

K významným skupinám DBPs například patří:

- trihalogenmethany (THMs) (Marhaba a Van, 2000; Yang et al., 2015) jako například chloroform (CHCl_3), bromoform (CHBr_3) nebo bromdichlormethan (CHBrCl_2) (Marhaba a Van, 2000)

- halogenderiváty kyseliny octové (haloacetic acids - HAAs), např. kyselina bromoctová ($\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}_2$), dibromoctová ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$), chloroctová ($\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$) nebo dichloroctová ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$) (Richardson et al., 2007).

Aspekty tvorby DBPs pak závisí na koncentraci a charakteru NOM ve vodě, typu a množství dezinfekčního činidla hodnotě pH nebo reakční době (Reckhow et al., 1990; Li et al., 2012; Roccaro et al., 2015).

Je snaha lépe porozumět chemické povaze tvorby vedlejších produktů desinfekce a ukázat, jak kvalita vody při její úpravě souvisí s tvorbou DBPs. Mezi nejvíce používané účinné náhradní parametry pro odhad tvorby DBPs patří UV absorbance, specifická UV absorbance – SUVA a DOC (Kitis et al., 2002; 2003; Karanfil et al., 2002; Tan et al., 2005; Ates et al., 2007; Matilainen et al., 2011).

4. Specifická UV absorbance

Charakter přírodních organických látek (NOM - Natural Organic Matter) není snadno definovatelný, velkou mírou ovlivňuje chemické i biologické vlastnosti vody (Sikorska, 2004; Pivokonský et al., 2006; Swietlik, Shutova et al. 2013). Vznikají nejen přirozeně, ale i během úpravy pitné vody při hygienickém zabezpečení a tvoří vedlejší produkty desinfekce vody (Desinfection By-Products – DBPs). Ty pak negativně ovlivňují nejen životní prostředí, ale i lidské zdraví (Richardson et al., 2007). Organické sloučeniny s aromatickým jádrem nebo konjugovanou dvojnou vazbou absorbují záření v ultrafialové (UV) oblasti (Edzwald et al., 1985). Existují různé metody jejich změření, tyto metody jsou ale nákladné a v současném trendu on-line monitorovacích zařízení (Roccaro et al., 2015) časově náročné.

Na základě toho byly vyvinuty náhradní parametry, které měří aromaticitu DOC (Dissolved Organic Carbon – rozpuštěný organický uhlík), k odhadnutí možnosti jejich odstranění při úpravě vody. Později se začaly používat i k odhadnutí jejich reaktivity s desinfekčním činidlem při tvorbě DBPs (Swietlik, Sikorska, 2004; Chow et al., 2006; Roccaro et al., 2015) a pro lepší porozumění chemické povahy jejich tvorby (Ates et al., 2007).

Mezi náhradní parametry patří kromě UV absorbance, TOC a DOC také specifická UV absorbance - SUVA (Edzwald et al., 1985; Reckhow et al., 1990; Karanfil et al., 2002; Swietlik, Sikorská 2004; Tan et al., 2005; Chow et al., 2006; Ates et al., 2007; Matilainen et al., 2011). Používání těchto parametrů je vhodnou metodou pro měření přirozeně se vyskytujících organických látek, zejména látek huminových, z důvodu obsahu aromatických jader, zároveň jsou dominantní složkou NOM. Huminové látky ve vodě nemají žádné charakteristické spektrum UV, absorbance se obvykle snižuje se zvyšující se vlnovou délkou (Edzwald et al., 1985; Ates et al., 2007; Hua et al., 2015).

Specifická UV absorbance je definována jako poměr absorpčního koeficientu při vlnové délce 254 nm/m a hodnoty DOC v mg/L podle níže uvedené rovnice (1). Uvádí se v jednotkách L/(m.mg) (Edzwald et al., 1985; Fram et al., 1999; Karanfil et al., 2002; Kitis et al., 2002; Swietlik, Sikorska, 2004; Korshin et al. 1999)

$$SUVA = UV_{254} / DOC \quad (1)$$

Zkombinováním měření - DOC a UV absorbance - do jediného parametru poskytuje SUVA kvantitativní měřítko obsahu aromatických sloučenin na jednotku koncentrace organického uhlíku DOC (Edzwald et al., 1985; Fram et al., 1999; Kitis et al., 2002).

Hodnota SUVA udává také poměr mezi hydrofobními a hydrofilními frakcemi NOM - čím je hodnota SUVA vyšší, tím je vyšší i zastoupení hydrofobních frakcí. Zvýšené hodnoty SUVA (>2 L/(m.mg)) ukazují na možný vyšší obsah DBPs. Podle hodnoty SUVA se rozlišují tři typy přírodních organických vod. Toto rozdělení je přehledně uvedeno v Tab. 1. Vody s hodnotou SUVA vyšší než 4 L/(m.mg) obsahují zejména organické látky huminového typu, převážně hydrofobního charakteru s vysokou molekulovou hmotností. Ve vodách s hodnotami SUVA 2-4 L/(m.mg) jsou obsaženy směsi huminových látek a dalších NOM, tj. hydrofilních a hydrofobních látek o různé molekulové hmotnosti. Pokud je hodnota SUVA nižší než 2 L/(m.mg), pak jsou ve vodě přítomny zejména látky nehuminového typu hydrofilní povahy s nízkou molekulovou hmotností (Edzwald, Tobiasone, 2010)

Tab. 1: Charakteristika organických látek na základě hodnoty SUVA (Edzwald, 1993)

Hodnota SUVA (L/(m.mg))	Složení organických látek
< 2	Spíše nehuminové, hydrofilní látky nízká molekulová hmotnost
2 - 4	Směs vodních huminových látek a ostatních NOM Směr hydrofobních a hydrofilních látek s různou molekulovou hmotností
> 4	Spíše huminové látky, vysoká hydrofobicita, vysoká molekulová hmotnost

SUVA byla poprvé zavedena ve studii od Edzwald et al. (1985) jako náhradní parametr pro DOC a celkový potenciál vzniku trihalogenmetanu (TTHMFP – Total Trihalogenmethan Formation Potential). V jejich výzkumu probíhaly po dobu dvou let periodické odběry vzorků ze surových vod paralelně na dvou místech, z řeky Grasse a z nádrže Glenmore v USA.

Tyto dva vodní zdroje byly vybrány pro výzkum, z toho důvodu, že jsou reprezentativní pro mnoho vodních zdrojů v USA. Nejsou vystaveny komunálnímu nebo průmyslovému odpadnímu vypouštění, organické látky a přítomnost prekurzorů THM v těchto vodách pochází z přírodních zdrojů. Řeka Grasse má více zbarvenou vodu, organické látky v ní jsou do značné míry tvořeny huminovými látkami, které unikají z povodí a horských rašelinišť. Nádrž Glenmore je chráněná horská nádrž podobná mnoha jiným zdrojům pitné vody.

Bylo prováděno poloprovozní a provozní měření a měření surové vody. Edzwald et al. (1985) v této studii došli na základě velmi dobré korelace měření s prediktivními rovnicemi k následujícím závěrům: (1) UV absorbance při 254 nm je dobrý náhradní parametr za DOC a celkový potenciál vzniku THM. UV absorbance může být použita k odhadnutí koncentrace DOC a koncentrace TTHMFP surových vod. (2) Regresní modely založené na poměru DOC-UV, TTHMFP-DOC, množství vytvořeného THM, poměry UV/DOC, i odlišný původ organických látek se v obou zdrojích významně liší. Přesto byly získány podobné výsledky pro TTHMFP ve vztahu k UV pro oba zdroje vody. (3) Poměr UV/DOC je jednoduché měření, které může být použito k posouzení obecné aplikovatelnosti díky odvozeným rovnicím i na ostatní vodní zdroje.

Použití SUVA jako nástroje pro charakterizaci NOM má praktické výhody. SUVA může být stanovena běžnými analytickými nástroji v krátkém časovém úseku. Je široce využívána vědci v oblasti životního prostředí i úpravami vod k vyhodnocení chemických vlastností DOC. Dále je používána k odhadnutí účinnosti koagulace, tendenci reagovat s chlórem při desinfekci a následně i k formaci DBPs (Edzwald, Van Benschoten, 1990; Karanfil et al., 2002; Chow et al., 2006).

Nicméně všechny náhradní parametry mají limitace (Matilainen et al., 2011; Roccaro et al., 2015), jelikož měření zájmového faktoru pouze nahrazují a jsou často nespecifické. Navzdory těmto limitacím jsou náhradní parametry používány z důvodu snadnějšího a méně nákladného měření. To často dovoluje monitorování přímo v úpravách vod. Použití náhradních parametrů pro monitorování výkonu úpraven a měření kvality vody je ve vodárenském průmyslu běžné. Například turbidita je využívána pro kontrolu a monitorování provozu čistíren odpadních vod. Ostatní

v současnosti nebo minulosti používané parametry jsou barva vody nebo celkový organický uhlík (Edzwald et al., 1985; Roccaro et al., 2015).

V několika studiích (Fram et al., 1999; Ates et al., 2007) je zmíněno, že vzorky vody mohou obsahovat organické sloučeniny, které nejsou všechny schopné pohlit UV záření, např. jednoduché alifatické kyseliny, alkoholy a cukry. Nebo všechny změřené aromatické sloučeniny nemusí během hygienické úpravy vody reagovat a DBPs skutečně tvořit. To pak může být důvodem, proč hodnota SUVA nekoreluje s výslednou tvorbou DBPs. Zároveň by mělo být poznamenáno, že vysoký obsah nitrátů nebo bromidů ve vodách s nízkým DOC může rušit měření, protože nitráty nebo bromidy absorbují záření v UV oblasti (Leenheer a Croué, 2003; Fram et al., 1999).

Celkově NOM absorbují záření v širokém spektru vlnových délek, na rozdíl od anorganických sloučenin běžně se vyskytujících v povrchových vodách. Ty neabsorbují záření jednoznačně při určité vlnové délce. Výsledkem absorpce záření přirozenými vodami je indikátor koncentrace NOM ve vodě. Funkční skupiny obsahující elektrony, které jsou excitovány, když molekula absorbuje světlo, jsou označovány jako chromofory. Většina chromoforů v NOM, které absorbují v UV oblasti ($\lambda < 400$ nm) jsou aromatické povahy (Traina et al., 1990; Chin et al., 1994). Tyto chromofory jsou primárně spojeny s huminovou frakcí NOM (Korshin et al., 1999). Ve vodárenském průmyslu našla absorpce záření při 254 nm využití pro monitoring koncentrací rozpuštěného organického uhlíku (DOC), jakmile byla stanovena korelace mezi DOC a absorpční při 254 nm (Edzwald et al., 1985; Amy et al., 1992).

5. Vybrané studie

Fram et al. (1999) zkoumali potenciál vzniku trihalogemethanu, UV absorpenci a obsah aromatických sloučenin DOC v přírodních vodách od záchytného sběru vzorků v povodích celé USA a z podrobného odběru vzorků v jednom povodí v Kalifornii. Místa odběru vzorků zahrnovala široké spektrum typů povodí, které poskytují vodu pro pitné účely s různými hodnotami SUVA. Jejich cílem bylo lépe porozumět složení prekurzorů THM.

Jejich závěry ukazují, že potenciál tvorby THM a specifické UV absorpance nebyl v úzké korelaci. Toto zjištění ukazuje, že SUVA odvozená od širokého spektra typů povodí, nemůže být použita pro přesné předpovědi specifického potenciálu vzniku THM v pitné vodě. Závěry studie dále zmiňují, že by mohla být použita pouze pro vodní systémy, ve kterých je variace složení DOC velmi malá. Také upozorňují, že celý aromatický obsah DOC během chlorace nemusí být reaktivní a nemusí z něj tedy vzniknout THM, což SUVA nezohledňuje.

Weishaar et al. (2003) prezentovali výsledky studie určené k posouzení účinnosti SUVA jako ukazatele aromaticity a chemické reaktivity pro vzorky vodních organických látek z širokého spektra typů říčních ekosystémů. Bylo zjištěno, že korelace pro jednotlivé říční ekosystémy analyzované odděleně jsou lepší než pro soubor všech vzorků. Je zřejmé, že SUVA se jeví jako lepší indikátor reaktivity sloučenin, které zahrnují vodní huminové látky než pro celkový DOC.

Pozorované slabší korelace naznačují přítomnost prekurzoru THM v DOC, který neabsorbuje v UV oblasti, což je závěr, ke kterému dospěli i některé další studie (Fram et al. 1999; Weishaar et al., 2003; Fleck et al., 2005; Chow et al., 2006). Použitelnost SUVA jako indikátoru reaktivity DOC je komplikovaná, částečně různorodostí DOC, pokud se získá z odlišných typů zdrojových vod. Vysoký počet skupin organických sloučenin, které obsahuje DOC, reaguje s chlórem za vzniku chloroformu jako produktu. Některé z těchto materiálů pravděpodobně neabsorbují v UV při $\lambda=254$ nm a nepřispívají významně k hodnotě SUVA. Kromě toho, ne všechny aromatické molekuly reagují s chlórem za produkce chloroformu. Některé další sloučeniny, které přispívají k celkové UV

absorbanci, tedy nemusí tvořit THM a některé sloučeniny prekurzorů THM nemusí přispívat k celkové UV absorbanci z důvodu, že je UV absorbance nezachytí.

Slabé korelace pozorované mezi hodnotami SUVA a reaktivitou DOC tvořit THM naznačují, že SUVA je slabým indikátorem, pokud posuzujeme rozmanité vzorky vody. Celkově výsledky prezentované v této práci naznačují, že je třeba opatrnost v odhadování charakteru a reaktivity DOC odvozených z rozdílného typu vod. Také zjistili, že pH vzorku, dusík a železo ovlivňuje měření SUVA.

Ve studii od **Kitis et al. (2002)** byla zkoumána reaktivita rozpuštěných organických látek izolovaných z dvou povrchových vod s odlišnými hodnotami SUVA, DOC i fyzikálně chemickými parametry a jejich schopnosti vytvářet DBPs. Voda s vysokou SUVA byla získána z přítoku úpravní pitné vody Myrtle Beach v Jižní Karolině s hodnotami vody – 20,2 mg/L DOC; 4,65 L/(m.mg) SUVA a pH 7,2. Voda s nižší hodnotou SUVA (2,09 L/(m.mg)) byla odebrána z nádrže Tomhannock (3,3 mg/L DOC; pH 7).

Byly pozorovány silné korelace mezi SUVA, jednotlivými frakcemi THM a halogenoanionovými kyselinami, což potvrzuje tvrzení, že aromaticita souvisí s tvorbou DBPs více než jiné fyzikálně-chemické vlastnosti DOM.

V práci **Swietlik, Sikorská (2004)** byly vzorky NOM izolovány a frakcionovány do šesti frakcí: huminové kyseliny, hydrofobní kyseliny, hydrofobně neutrální, hydrofilní kyseliny, hydrofilní báze a hydrofilní neutrální. Složení izolovaných frakcí NOM bylo studováno HP-SEC, fluorescenční spektroskopií a parametrem SUVA. Hlavní účel této práce byl charakterizovat jednotlivé frakce NOM a porovnat jejich spektroskopické vlastnosti. Potvrdili, že SUVA vykazuje vyšší hodnoty pro huminové (3,9 L/(m.mg)) a hydrofobní kyseliny (3,4 L/(m.mg)), což souhlasí s ostatními analýzami, které prováděli.

V literatuře se spíše objevuje SUVA jako dobře korelující zvláště ve vodách s vyššími hodnotami SUVA (>2-3 L/(m.mg)) a relativně vysokou koncentrací DOC (>3 mg/l) (Edzwald et al., 1985; Swietlik, Sikorska, 2004). Na základě tohoto předpokladu **Ates a jeho kolegové (2006; 2007)** zkoumali, jestli odpovídá měření SUVA jako parametru pro předpoklad tvorby THM ve vodách s nízkou koncentrací DOC a nízkou hodnotou SUVA. Vybrali si dva rezervoáry pitné vody, jedním z nich byl jeden z nejčistších zdrojů pitné vody v Turecku, nádrž Karacoen s velmi nízkou hodnotou DOC (1,2 mg/L). Druhý zdroj vody,

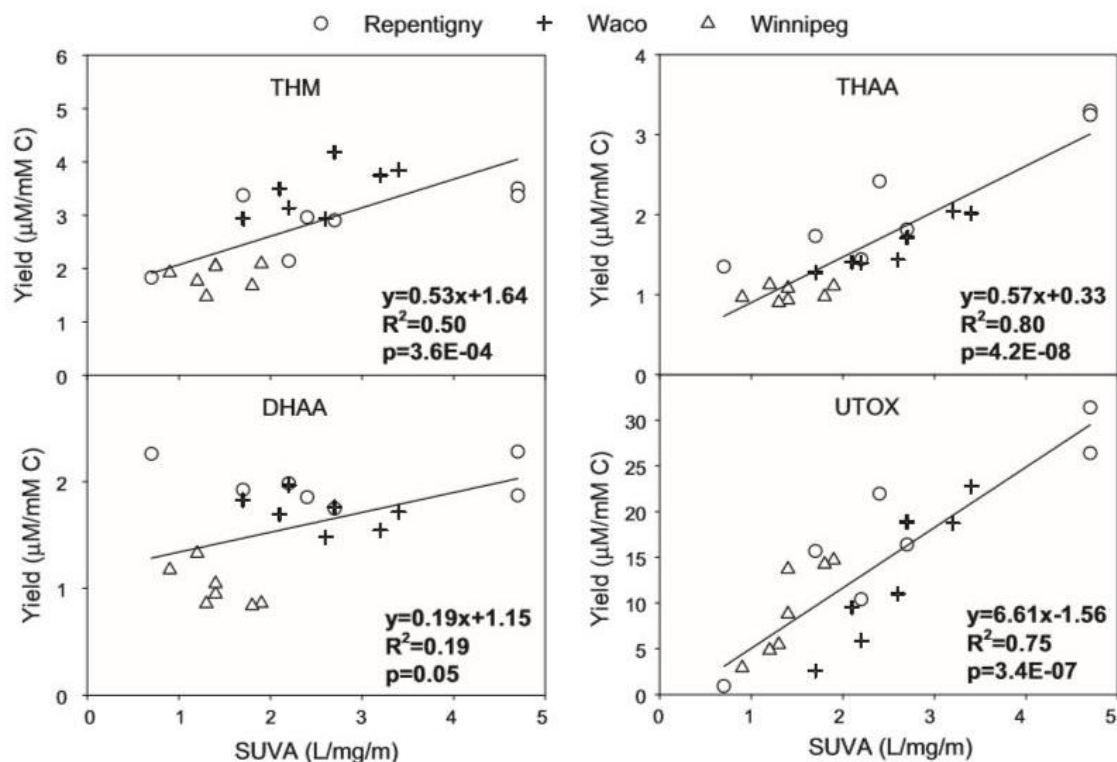
Alibeykoy, měl hodnoty DOC vyšší (3,7 mg/L), ale hodnotu SUVA měli oba zdroje nízkou, do 2 L/(m.mg).

Jejich výzkum ukázal, že schopnost SUVA predikovat tvorbu DBPs, konkrétně THM a HAAs, je ve vodách s nízkými hodnotami SUVA slabá. Celkově lze jejich zjištění shrnout tak, že tvorbu DBPs ve vodách s nízkými hodnotami SUVA a s nízkou koncentrací DOC nelze určit jednoduchými změřením UV absorbance při 254 nm. Zdá se, že části NOM, které neabsorbují UV záření, také hrají důležitou roli v tvorbě DBPs ve vodách s nízkými hodnotami SUVA. Tato skutečnost se shoduje se zjištěními dalších studií (Weishaar et al., 2003; Fleck et al., 2005; Chow et al., 2006).

Ve studii od **Hua et al. (2015)** byly vybrány tři geograficky a chemicky odlišné přírodní vody, voda ve Winnipegu s nízkým obsahem huminů s hodnotou SUVA nižší než 2 L/(m.mg), DOC 7,8 mg/L. Druhý zdroj vody, jezero Waco, je vystaven zvýšenému obsahu chlorofylu-a (SUVA – 2,9 L/(m.mg) a DOC 4,0 mg/L) a třetí vodu odebrali z řeky u města z Repentigny, která je vysoce ovlivněna zemědělstvím a obsahuje větší množství huminových látek (SUVA – 4,4 L/(m.mg) a DOC 7,1 mg/L). Byly frakcionovány do skupin podle hydrofobicity a molekulové hmotnosti. Změření těchto tří odlišných vod jim umožnilo testovat SUVA k lepšímu pochopení tvorby DBPs ze zdrojových vod s výrazně jiným obsahem huminových látek.

Jejich výsledky ukazují, že rozdílné třídy DBPs mají rozdílné vztahy se SUVA, jak lze vidět i na Obr. 1. Během chlorace dobře korelovaly výsledky s trichloroacetic kyselinami (THAAs - Trihalogenacetic Acid) a s neznámým celkovým organickým halogenem (UTOX - Unknown Total Organic Halogen), zatímco slabé korelace byly pozorovány mezi SUVA a trihalogenmetany (THM) a dichloroacetic kyselinami (DHAA - Dihalogenacetic Acid). Během chloraminace byl pozorován pozitivní vztah již pouze s UTOX, což naznačuje, že SUVA je dobrým indikátorem pro tvorbu právě neznámých DBPs. To indikuje, že UV absorbující částice a aromatický uhlík uvnitř NOM, jsou primárním zdrojem prekurzorů neznámých DBPs. Kvůli potencionálním zdravotním rizikům neregulovaných a neidentifikovaných DBPs je nutné dosáhnout lepšího porozumění vlastností prekurzorů k formování těchto DBPs za účelem snížení jejich formování během úpravy pitné vody. V závěru práce uvádějí, že vzhledem k tomu, kolik je různých vztahů SUVA s

různými třídami DBPs, nemůže být použitím parametru SUVA samostatně adekvátní k monitorování DOC v přírodních vodách a k odhadnutí tvorby DBPs během úpravy vody.



Obr. 1: Korelace SUVA a různých frakcí DBPs během chlorace (Hua et al., 2015)

Studie **Pivokonský et al. (2014)** se mimo jiné zabývala hodnotou SUVA u AOM. Výsledky vzorků vod dobře korelovali s nízkými hodnotami SUVA, což by odpovídalo hydrofilní povaze AOM. Hodnoty SUVA pro EOM se v růstových fázích organismů od exponenciální k COM snižují a tyto hodnoty jsou potvrzeny i při porovnání s hodnotami získanými jinými studiemi (Nguyen et al. 2005; Henderson et al., 2008). Porovnání s výsledky studie Henderson et al. (2008a) jsou pro srovnání uvedeny níže, v tab. 2. Je z ní patrné, že SUVA klesá v pořadí exponenciální fáze EOM > stacionární fáze EOM < COM. Během COM je téměř 2x nižší, což by mohlo vést k závěru, že SUVA má tendenci klesat se zvyšujícím se obsahem buněčných a mezibuněčných organických látek, jejichž koncentrace stoupá po dobu kultivace vzhledem k rostoucí míře lyze buněk.

Tab.2: Porovnání hodnot SUVA v růstových fázích mikroorganismů (Pivokonský et al. 2014)

<i>Mikroorganismus</i>	Růstová fáze	Pivokonský et al. 2014	Henderson et al. 2008a
<i>Microcystis aeruginosa</i>	exponenciální	1,6 ± 0,4	1,7
	stacionární	0,7 ± 0,3	0,5
	COM	0,4 ± 0,2	-
<i>Fragilaria crotonesis</i>	exponenciální	1,8 ± 0,4	1,70
	stacionární	0,8 ± 0,3	
	COM	0,4 ± 0,1	
<i>Asterionella formosa</i>	exponenciální		1,7
	stacionární		0,5
<i>Melosira sp.</i>	exponenciální	-	0,6
		-	
<i>Chlamydomonas geitleri</i>	exponenciální	1,2 ± 0,3	
	stacionární	0,6 ± 0,2	
	COM	0,3 ± 0,1	-
<i>Chlorella vulgaris</i>	exponenciální	-	1,3
	stacionární	-	0,5

6. Zhodnocení

Z výše uvedených studií vyplývá, že snaha o vytvoření parametru nebo modelu, který by usnadnil způsob úpravy vody je v posledních desetiletích značná (Fram et al., 1999; Karanfil et al. 2002; Kitis 2002, 2003; Leenheer et al., 2002; Fleck et al., 2004; Chow et al. 2006; Ates et al., 2007; Lobanga et al. 2012; Hua et al., 2015). Specifická UV absorbance, která je tématem této bakalářské práce, má ve vědeckých studiích poměrně různorodé hodnocení. Byla vytvořena jako ukazatel pro DOC a potenciál vzniku THM u vod s huminovými látkami a od té doby se její použití několikrát pozměnilo a celkově je diskutovaným parametrem. Poprvé ji použil Edzwald et al. (1985) pro specifický potenciál vzniku THM a DOC, kde jim vyšly silné korelace nejen na vody v USA, ale i pokud je porovnávali s řekami v Evropě. Byla přijata za spolehlivý parametr, kterým se snadno zvolí dávka koagulačního činidla při úpravě vody, aby byla tvorba DBPs co nejnižší.

Někteří vědci (Korshin et al. 1999; Karanfil et al. 2002; Kitis et al. 2002) později prokázali, že opravdu existuje jednoduchý vztah mezi UV absorbancí NOM po chloraci a tvorbou vedlejších produktů desinfekce. Další studie na ně navázali zjištěními, že by byla vhodná pouze pro vody, které jsou si podobné (Ates et al. 2007; Fram et al., 1999), ale že nelze tímto jednoduchým měřením porovnávat různé typy vod. Dále se testovali různé skupiny DBPs a jejich korelace s tímto parametrem a například ve studii od Hua et al. (2015) bylo prokázáno, že různé skupiny DBPs mají odlišné hodnoty s parametrem SUVA. Korelace vyšla nejvyšší pro UTOX (Unknown Total Organic Halogen - veškeré neznámé organické halogeny a THAAs (Trihalogenacetic Acid - kyselina trihalogenoctová). Při chloraci i chloraminaci pak nejvíce korelovala s UTOX, což naznačuje korelaci SUVA právě s neznámými halogeny. Kvůli potenciálním zdravotním rizikům neregulovaných DBPs by bylo vhodné dosáhnout lepšího porozumění vlastností prekurzorů k formování těchto DBPs za účelem snížení jejich formování během úpravy pitné vody.

V minulosti se nepoužívala pouze pro hodnocení huminových látek, ale také pro AOM a vzhledem k poznatkům, že SUVA ukazuje na aromaticitu vody, je používání tohoto parametru diskutabilní. Studie Henderson et al. (2008), Li et al. (2012), Leloup et al. (2013), Pivokonsky et al. (2014) měřili hodnoty SUVA vzhledem z růstovým fázím organismů a jejich zjištěním bylo snižování hodnoty SUVA směrem od exponenciální fáze k lyzi buněk.

Ve fázi, kdy umírají buňky a veškerý jejich obsah se vylévá do okolí, je hodnota SUVA nejnižší a tím tedy ukazuje snadnou upravitelnost vody, což ale není pravda. Právě v tomto okamžiku se voda upravuje obtížněji. Navíc UV absorbance při 254 nm měří aromatická jádra, které nepředstavují dominantní složku AOM (oproti HL). Pro tyto účely by bylo třeba měřit ve vlnových délkách, které dokážou více vystihnout přítomnost AOM. Například v několika člancích studovanou vlnovou délku $\lambda=280$ nm (detekce proteinů), zmiňované byly i $\lambda=272$ nm nebo $\lambda=300$ nm a jejich poměry (Swietlik, Sikorska, 2004; Roccaro et al., 2015; Lobanga et al., 2012).

Fakt, že specifická UV absorbance je měřena snadno za použití běžných analytických nástrojů v úpravnách vod, nevyžaduje speciální přípravu vzorků vody na měření, levněji a stačí malé množství vzorku vody (Fram et al., 1999; Chow et al. 2006; Ates et al., 2007; Hua et al. 2015), se nedá tomuto parametru upřít. Vzhledem k tomu, jaký je v současné době trend na online monitorování kvality vody, aby se mohlo rychle předejít například případné kontaminaci vody (Roccaro et al., 2015), je toto jistě přínosem. Ale pokud jde o její nedostatky tak lze konstatovat následující:

- parametr SUVA nemusí zachytit všechny funkční skupiny NOM zodpovědné za tvorbu DBPs, pokud se porovnávají hodnoty SUVA vod pocházejících z různých ekosystémů, vzhledem k různorodosti charakteru NOM. Ale že tento parametr lze použít, pokud jsou si vody složením DOC nebo typově podobné (Fram et al., 1999; Fleck et al., 2004; Chow et al., 2006; Ates et al., 2007)
- dále se studie shodují, že nearomatické sloučeniny přítomné v celkových vzorcích vody také přispívají k tvorbě DBPs a že SUVA je jako univerzální indikátor reaktivity pro tvorbu DBPs slabá (Fram et al., 1999; Ates et al., 2007). Nicméně většina korelačních studií se zaměřila pouze na tvorbu THMs a HAAs, dvě třídy DBPs, které jsou regulované. Bylo by možná vhodné zaměřit se podrobněji na ostatní třídy DBPs, jako například ve studii od Hua et al. (2015), kdy sice nepotvrdili její použitelnost na tyto dva typy DBPs, ale poukázali na její využití s jinými třídami vedlejších produktů desinfekce.
- nejsou zatím zavedeny přesné podmínky, za jakých by měření mělo probíhat a je potvrzeno, že při jiných hodnotách pH, teplotě, reakční době SUVA vychází odlišně (Edzwald et al. 1985; Lobanga et al., 2012, Weishaar et al., 2003). Například studie Hong et al. (2016) vytvořila model a porovnávala i modely ostatních studií se závěrem, že pokud se

zachovají reakční podmínky, jako je teplota, reakční doba, dávka koagulačního činidla nebo pH, pak by vody s nižší hodnotou SUVA měli reagovat a tím přispívat k tvorbě DBPs méně

- fakt, že vyšší hodnota SUVA (>3-4 L/(m.mg)) reflektuje hydrofobní látky, byl ve většině studií potvrzen (Karanfil et al., 2002; Swietlik, Sikorska, 2004; Bekarogu et al. 2010; Kitis et al. 2003; Lobanga et al., 2012; Leenheer et al., 2002). Vyšší hodnota tedy SUVA sice znamená vyšší hydrofobicitu vody, ale pokud tuto hodnotu porovnáme s tendencí dané vody tvořit DBPs, pak vyšší hodnota neodpovídá jejich zvýšené tvorbě při hygienickém zabezpečení vody.

- v několika studiích bylo uvedeno, že nitráty nebo železo ruší a ovlivňuje měření (Korshin et al. 1999; Fram et al., 1999)

Celkově se tedy nedá říci, že by tento parametr za takových podmínek, za jakých se měří, byl vhodný pro odhadnutí tvorby DBPs při úpravě vody. Vědci se, do jisté míry, shodují na tom, že by byla vhodná pro odhad tvorby DBPs na podobném typu zdrojových vod. Ale vzhledem k tomu, že se SUVA měří při jiných podmínkách je velmi těžké tyto hodnoty porovnat mezi sebou. Použití SUVA jako nástroje pro charakterizaci NOM má praktické výhody, proto by bylo vhodné zavést podmínky, za kterých by se mělo měření provádět. Na základě všech těchto faktů by se SUVA nejspíše neměla používat jako spolehlivý parametr při posuzování úpravy vody na vodu pitnou a měla by být podrobena dalšímu zkoumání ve vztahu k huminovým látkám i k AOM.

7. Závěr

V této bakalářské práci byl hodnocen parametr specifické UV absorbance (SUVA – Specific UV Absorbance), který se v posledních desetiletích využívá jako náhradní parametr při úpravě vody. Na základě dostupných informací lze konstatovat, že vyšší hodnota SUVA ($>3-4 \text{ L}/(\text{m} \cdot \text{mg})$) skutečně ukazuje na vyšší hydrofobicitu vody, na tom se studie z velké části shodují. Zároveň pro AOM (Algal Organic Matter - organické látky produkované fytoplanktonem) je tato hodnota nízká a reflektuje jejich hydrofilní charakter. Ale pokud tuto hodnotu porovnáme s tendencí dané vody reagovat při hygienickém zabezpečení a tvořit DBPs (Disinfection By-Products - vedlejší produkty desinfekce vody), pak vyšší hodnota neodpovídá tvorbě vedlejších produktů vody při hygienickém zabezpečení. V jedné z posledních studií porovnávali korelaci hodnot SUVA s různými třídami DBPs, ukázalo se, že SUVA nekoreluje s tvorbou THM (Trihalogenmethan – trihalogenmethany) a HAAs (Haloacetic Acids - halogenderiváty kyseliny octové), jak se v současné době předpokládá, ale pouze s neznámými halogeny. Toto by mohl být vhodný směr jak ji dále studovat – porovnávat její korelace s jinými nejčastějšími typy DBPs. Dále by bylo vhodné zavést stejné podmínky – například pH, teplotu nebo délku reakční doby, za kterých by se mělo měření provádět, aby se dala data porovnávat mezi sebou. Celkově lze z výsledků hodnocených studií konstatovat, že je vhodné specifickou UV absorbancí dále studovat a zatím příliš nepoužívat její hodnoty za směrodatné v tom ohledu, v jakém se v současné době využívá.

8. Seznam použité literatury

- Alborzfar, M., Jonsson, G., Gron, Ch. (1998): Removal of natural organic matter from two types of humic ground waters by nanofiltration. *Water Research* 32 (10), 2983-2994.
- Amin, S., Jayson, J. (1996): Humic substances uptake by hydrotalcites and pilcs. *Water research* 30 (2), 299-306.
- Amy, G. L., Sierka, J., Bedessem, D. P., Tan, L. (1992): Molecular size distribution of dissolved organic matter. *Journal of American Water Works Association* 84 (6), 67-75.
- Ates, N., Kaplan, S. S., Sahinkaa, e., Kitis, M., Dilek, F. B., Yetis, U. (2006): Occurrence of disinfection by-products in low DOC surface waters in Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 142, 526–534
- Ates, N., Kitis, M., Yetis, U., (2007): Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA- correlation with SUVA and differential UV spectroscopy. *Water Research* 41 (18), 4139-4148
- Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S. (2002): Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange. *Water Research* 36, 5066-5073.
- Brown, M. R. (1991): The amino-acid and sugar composition of 16 species of microalgae used in mariculture. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 145 (1), 7999.
- Croue, J. P., Violleau, D., Labouryrie, L., (2000): Disinfection by-product formation potentials of hydrophobic and hydropholic natural organic matter fractions: A comparison between a low- and high- humic water, In: *Natural Organic Matter and Disinfection By-product*, (eds: Barret, S. E., Krasner, S. W., Amy, G. L.), ACs, Washington, DC, 139-153.
- Domany, Z., Galambos, I., Vatai, G., Bekassy-Molnar, E. (2002): Humic substances removal from drinking water by membrane filtration. *Desalination* 145, 333-337
- Edwards, G. A., Amirtharajah, A. (1985): Removing colour caused by humic acids. *Journal of Americas Water Works Association* 77, 50-57.
- Edzwald, J. K., Becker, W. C., Wattier K. L. (1985): Surrogate paremeters for monitoring organic matter and THM precursors. *Journal of American Water Works Association* 77 (4):122-32.
- Edzwald, J. K. (1993): Coagulation in drinkink water treatment: Particles, organics and coagulants. *Water Science and Technology* 27 (11), 21-35.
- Edzwald, J. K., Van Beschoten, J. E. (1990): Alumnum coagulation of natural organic matter. *Chemical water and wastewater treatment (eds: Hahn, H. H., Klute, R.)*, Spring-Verlag, Berlin
- Edzwald, J. K, Tobiasone, J. E. (2010): Chemical principles, source water composition, and watershed protection In: *Edzwald JK (ed.) Water Quality and Treatment – A Handbook on Drinking Water (6th)*. AWWA and McGraw-Hill, New York

- 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.
- Fleck, J. A., Bossion, D. A., Fujii, R. (2004): Dissolved organic carbon and disinfection by-product precursors release from managed peat soils. *Journal of Environmental Quality*, 33, 465-475.
- Fogg, G. E. (1971): Extracellular products of algae in freshwater. *Archiv für Hydrobiologie – Beiheft Ergebnisse der Limnologie* 5, 1-25.
- Fogg, G. E. (1983): The ecological significance of extracellular products of phytoplankton photosynthesis. *Botanica Marina* 26 (1), 3-14.
- Fram, M. S., Fujii, R., Weishaar, J. L. Bergamaschi, B. A., Aiken, G. (1999): How DOC composition May Explain the Poor Correlation Between Specific trihalomethane Formation Potential and Specific UV Absorbance; *Water-resources Investigations Report*. 99-4018B; Charleston, SC, 422-430.
- Gregor, J. E., Nokes, C. J., Fenton, E. (1997): Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. *Water Research* 31 (12), 2949-2958.
- Guilherme, S., Rodriguez, M. J. (2014): Occurrence of regulated and non-regulated disinfection by-products in small drinking water systems. *Chemosphere* 117, 425-432.
- Hellebust, J. A. (1974): Extracellular products. In: *Algal physiology and biochemistry* (Stewart, W. D. P., Ed.), University of California Press, Berkeley, 989 s.
- Henderson, R. K., Baker, A., Parsons, S. A., Jefferson, B. (2008a): Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. *Water Research* 42 (13), 3435-3445.
- Henderson, R. K., Parsons, S. A., Jefferson, B. (2008b): The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae. *Water Research* 42 (8-9), 1827-1845.
- Her, N., Amy, G., Park, H. R., Song, M. (2004): Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling. *Water Research* 38 (6), 1427-1438.
- 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.
- Hong, H. C., Mazumder, A., Wong, M. H., Liang, Y. (2008): Yield of trihalomethanes and haloacetic acids upon chlorinating algal cells, and its prediction via algal cellular biochemical composition. *Water Research* 42 (20), 4941-4948.
- Hong, H., Song, Q., Mazumder, A., Luo, Q., Chen, J., Lin, H., Yu, H., Shen, L., Liang, Y. (2016): Using regression models to evaluate the formation of trihalogenmethanes and haloacetonitriles via chlorination of source water with low SUVA values in the Yangtze River Delta region, China: *Environmental Geochem Health*, 10.1007.

- 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.
- Hua, G., Reckhow D. A., Abusallout, I. (2015): Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources. *Chemosphere* 130, 82-89.
- 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., 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.
- Cheng, W. P. (2002): Comparison of hydrolysis/coagulation behavior of polymeric and monomeric iron coagulants in humic acid solution. *Chemosphere* 47, 963-969.
- Chin, Y. P., Aiken, G, O'Loughlin, E. (1994): Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances: *Environmental Science And Technology*, 28, 1853-1858.
- Chow, A. T., Guo, F., Gao, S. & Breuer, R. S. (2006): Size and XAD fractionations of trihalomethane precursors from soils. *Chemosphere* 62, 1636–1646.
- Chronakis, I. S. (2001): Gelation of edible blue-green algae protein isolate (*Spirulina platensis* Strain Pacifica): thermal transitions, rheological properties, and molecular forces involved. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 (2), 888-898.
- Jung, A.-V., Chanudet, V., Ghanbaja, J., Lartiges, B. S., Bersillon, J.-L. (2005): Coagulation of humic substances and dissolved organic matter with a ferric salt: An electron energy loss spectroscopy investigation. *Water Research* 39, 3849-3862.
- Karanfil, T., Schlautman, M. A., Erdogan, I. (2002): Survey of DOC and UV measurements practices with implications for SUVA determination: *Journal of American Water Works Association*, 104 (12), 68-80.
- Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A., Kilduff, J. E. (2002): Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation: *Water Research* 36 (15), 3834-3848.
- Kitis, M., Karanfil, T., Kilduff, J. E., (2003): The reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation. *Journal of Engineering and Environmental Sciences* 28 (2004), 167-170.
- Kopecká, I., Pivokonský, M., Pivokonská, L., Hnaňuková, P., Šafaříková, J. (2014): Adsorption of peptides produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* onto granular activated carbon. *Carbon* 69, 595-608.

- Korshin, G. V., Kumke, M. U., Li, C.-W., Frimmel, F. H. (1999): Influence of chlorination on chromophores and fluorophores in humic substances. *Environmental Science and Technology* 33 (8), 1207-1212.
- 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.
- 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.
- Lin, J. L., Huang, C., Dempsey, B., Hu, J. Y. (2014): Fate of hydrolyzed Al species in humic acid coagulation. *Water Research* 56, 314-324.
- Liu, T., Chen, Z., Yu, W., Shen, J., Gregory, J. (2011): Effect of two-stage coagulant addition on coagulation-ultrafiltration process for treatment of humic-rich water. *Water Research* 45, 4260-4268.
- Lobanga, K. P., Haarhoff, J. & Van Staden, S. J. (2012): Treatability of South African surface waters by activated carbon. *Water SA* Vol. 39 No. 3.
- Maksimova, I. V., Bratkovskaya, L. B., Plekhanov, S. E. (2004): Extracellular carbohydrates and polysaccharides of the alga *Chlorella pyrenoidosa* chick S-39. *Biology Bulletin* 31 (2), 175-181.
- Marhaba, T., Van, D. (2000): The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant. *Journal of Hazardous Materials* A74, 133-147.
- 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.
- McDonald, S., Bishop, A. G., Prenzler, P. D., Robards, K. (2004): Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Analytica Chimica Acta* 527, 105-124.
- Muscolo, A.; Sidari, M.; Nardi, S. (2013): Humic substance: Relationship between structure and activity. Deeper informatic suggests univocal findings. *Journal of Geochemical Exploration* 129, 57-63.
- 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.

- Penru Y., Simon, F. X., Guastalli, A. R., Esplugas, S., Llorens, J., Baig, S. (2013): Characterization of natural organic matter from Mediterranean coastal seawater. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua* 62 (1), 42-46.
- 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., Polášek, P., Pivokonská, L., Tomášková, H. (2009): Optimized reaction conditions for removal of cellular organic matter of *Microcystis aeruginosa* during the destabilization and aggregation process using ferric sulphate in water purification. *Water Environment Research* 81 (5), 514-522.
- Pivokonský, M., Pivokonská, L., Bubáková, P., Janda, V. (2010): Úprava vody s obsahem huminových látek. *Chemické listy* 104 (5), 1015-1022.
- 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., Šafaříková, J., Barešová, M., Pivokonská, L., Kopecká, I. (2014): A comparison of the character of algal extracellular versus cellular organic matter produced by cyanobacterium, diatom and green alga. *Water Research* 51, 37-46.
- Plummer, J. D., Edzwald, J. K. (2002): Effects of chlorine and ozone on algal cell properties and removal of algae by coagulation. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua* 51 (6), 307-318.
- Qu, F., Liang, H., Wang, Z., Wang, H., Yu, H., Li, G. (2012): Ultrafiltration membrane fouling by extracellular organic matters (EOM) of *Microcystis aeruginosa* in stationary phase: Influences of interfacial characteristics of foulants and fouling mechanisms. *Water Research* 46 (5), 1490-1500.
- Reckhow, D. A., Singer, P. C., Malcolm, R. L. (1990): Chlorination of humic materials – Byproduct formation and chemical interpretations: *Environmental Science and Technology*, 24, 1655-1664.
- Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., De Marini, D. M. (2007): Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research* 636 (1-3), 178-242.
- Roccaro, P., Mancini, G., Vagliasindi, F. G. A. (2005): Water indeed for human consumption-part 1: compliance with european water quality standarts. *Desalination* 176 (1-3), 1 - 11
- Roccaro, P., Yan, M. & Korshin, G. V. (2015): Use of log-transformed absorbance spectra for online monitoring of the reactivity of natural organic matter. *Water Research* 84, 136–143

- Shutova, Y., Baker, A., Bridgeman, J., Henderson, R.K., (2014): Spectroscopic characterisation of dissolved organic matter changes in drinking water treatment: from PARAFAC analysis to online monitoring wavelengths: *Water Research*, 54, 159–169
- Siéliéchi, J.-M., Lartiges, B. S., Kayem, G. J., Hupont, S., Frochot, C., Thieme, J., Ghanbaja, J., d'Espinose de la Caillerie, J. B., Barrés, O., Kamga, R., Levitz, P., Michot, L. J. (2008): Changes in humic acid conformation during coagulation with ferric chloride: Implications for drinking water treatment. *Water Research* 42, 2111-2123.
- Stumm, W., Morgan, J. J. (1996): *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996, 1022 s
- Świetlik, J., Sikorska, E. (2004): Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone *Water Res.*, 38 (17) 3791–3799
- 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. (2005): Affinity isolation of algal organic matters able to form complex with aluminium coagulant. *Water Science and Technology: Water Supply* 4 (5-6), 95-102.
- Tan, Y., Kilduff, J. E., Kitis, M., Karanfil, T. (2005): Dissolved organic matter removal and disinfection byproduct formation control using ion exchange. *Desalination* 176, 189-200
- Tang, W.; Zeng, G.; Gong, J.; Liang, J.; Xu, P.; Zhang, Ch.; Huang, B. (2014): Impact of humic/fluvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. *Science of the Total Environment* 468-469, 1014-1027.
- Traina, S. J., Novak, J., Smeck, N. E., (1990): An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids: *Journal of environmental Quality*, v. 19, 151-153.
- Wang, W., Wang, W., Fan, Q., Wang, Y., Qiao, Z., Wang, X. (2014a): Effects of UV radiation on humic acid coagulation characteristics in drinking water treatment processes. *Chemical Engineering Journal* 256, 137-143.
- Wang, Z., Teychene, B., Abbott Chalew, T. E., Ajmani, G. S., Zhou, T., Huang, H., Wu, X. (2014): Aluminum-humic colloid formation during precoagulation for membrane water treatment: Mechanisms and impacts. *Water Research* 61, 171 180.
- Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Farm, M. S., Fuji, R., Mopper, K. (2003): Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* 37 (20), 4702-4708.
- White, M. C., Thompson, J. D., Harrington, G. W., & Singer, P. C. (1997): Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance. *American Water Works Association. Journal*, 89(5), 64.

- Widrig, D. L., Gray, K. A., McAuliffe, K.S. (1996): Removal of algal-derived organic material by preozonation and coagulation: monitoring changes in organic quality by pyrolysis-GC-MS. *Water Research* 30 (11), 2621-2632.
- Yang, L., Kim, D., Uzun, H., Karanfil, T., Hur, J. (2015): Assessing trihalomethanes (THMs) and N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation potentials in drinking water treatment plants using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. *Chemosphere* 121, 84-91.
- Zhang, X., Minear, R. A., Shen, Q. (2004): Removal of low-molecular weight DBPs and inorganic ions for characterization of high-molecular weight DBPs in drinking water. *Water Research* 40 (5), 1043-1051.
- 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.