

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí



**VLIV ORGANICKÝCH LÁTEK PRODUKOVANÝ SINICÍ
MICROCYSTIS AERUGINOSA NA ÚPRAVU VODY**

Diplomová práce

Martin Švec

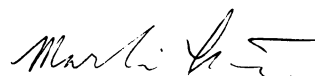
Duben 2007

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji všem, kteří svou radou či pomocí přispěli k realizaci výzkumu a dokončení této práce. Zvláštní dík patří především školiteli RNDr. Martinu Pivokonskému, Ph.D., za odborné vedení jak v průběhu samotného výzkumu, tak i při sepisování diplomové práce. Mé díky patří také internímu konzultantovi Ing. Libuši Benešové, CSc. a zaměstnancům Ústavu pro hydrodynamiku AV ČR. V neposlední řadě děkuji své rodině za podporu v průběhu celého vysokoškolského studia.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, na základě vlastních měření a s použitím citované literatury.



Martin Švec

V Praze dne 20.4.2007

Abstrakt/Abstract	4
1. Úvod	6
2. Úprava povrchových vod	8
2.1 Znečišťující příměsi v povrchových vodách a jejich charakter.....	8
2.2 Vlastnosti znečišťujících příměsí	9
2.3 Destabilizace a agregace částic.....	13
2.3.1 Destabilizace částic znečišťujících příměsí	14
2.3.2 Agregace částic.....	19
2.3.3 Průběh agregace.....	25
2.3.4 Míchání.....	26
2.3.5 Separace vytvořené suspenze.....	27
3. Přírodní organické látky (NOM) a jejich vliv na úpravu vody	28
4. Metodika práce	32
4.1 Kultivace sinic.....	32
4.2 Izolace a charakterizace IOM.....	32
4.3 Stanovení podílu proteinů z celkového množství AOM	32
4.4 Stanovení relativní molekulové hmotnosti	33
4.5 Metodika laboratorních testů úpravy vody s obsahem AOM	33
4.5.1 Metodika sklenicových optimalizačních zkoušek	33
4.6 Metodika chemických analýz.....	35
4.6.1 Měření chlorofylu-a.....	35
4.6.2 Stanovení DOC.....	36
4.6.3 Ostatní chemické analýzy.....	36
4.7 Testy reprodukovatelnosti.....	36
5. Výsledky měření	40
5.1 Kultivace sinic.....	40
5.2 Optimalizace reakčních podmínek při úpravě vody s obsahem IOM.....	41
5.3 Optimalizace dávky destabilizačního činidla.....	50
5.4 Podíl proteinů a neproteinových látek.....	56
6. Diskuse	59
7. Závěr	63
8. Seznam literatury	65
9. Seznam použitých zkratk	70

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce se zabývá studiem vlivu IOM (Intracellular Organic Matter), produkovaných sinicí *Microcystis aeruginosa*, na proces destabilizace a agregace částic při úpravě vody s obsahem těchto látek. Posuzován byl vliv dávek destabilizačního činidla (síran železitý) v závislosti na KNK surové vody a obsahu IOM. Testy upravitelnosti byly prováděny pomocí sklenicové optimalizační zkoušky na laboratorní míchací koloně. Účinnost agregace byla hodnocena pomocí stupně agregace a agregačních testů. K výzkumu byla použita deionizovaná voda s nadávkovanými IOM a s KNK upraveným pomocí NaHCO_3 na různé hodnoty.

Z dosažených výsledků optimalizačních zkoušek je patrné, že účinnost odstranění IOM je poměrně nízká, dosahuje cca 20-40%. Při použití síranu železitého jsou s vyšší účinností odstraňovány proteiny ve srovnání s ostatními organickými látkami. Proteiny představují téměř 60% z celkového obsahu organických látek (DOC_C). Nejvyšších účinností separace IOM bylo dosahováno při dávce 30 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u „nízkých“ koncentrací IOM ($\text{DOC}=2,99$ mg/l), respektive při dávce 130 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u „vysokých“ koncentrací IOM ($\text{DOC}=7,00$ mg/l). Testy agregace prokázaly výrazné zastoupení mikročástic při „nízkých“ koncentracích IOM, při vysokých koncentracích IOM v systému dominovaly makročástece.

Výsledky diplomové práce prokázaly, že odstranitelnost IOM sinice *M. aeruginosa* je dána především jejich složením, významný je podíl DOC_C a DOC_{NP} , ale také dávka destabilizačního činidla.

Abstract

The submitted diploma thesis aims at the study of influence of algogenic organic matter (AOM) produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* on destabilisation and aggregation processes and on separation properties of aggregates formed during water treatment using jar optimalisation tests. The prepared IOM (Intracellular Organic Matter) of *M. aeruginosa* were be batched into the samples of synthetic water (ultrapure water with added NaHCO_3). The ferric sulphate was applied as a destabilising reagent. The effect of IOM concentrations on the reaction conditions and dose of destabilisation reagent was investigated. The efficiency of IOM removing was evaluated by degree of aggregation α and test of aggregation.

The results show that the IOM removal efficiency depends on IOM composition (portion of proteins and polysaccharides) and concentration. The optimal destabilisation reagent dosage is characterised by the lowest content of the ferric concentration. In contrast to this, the removal of IOM concentration is very low ($\phi\text{DOC}=0,20-0,40$). The optimised reaction conditions (pH and ferric sulphate dosage) influence especially the removal of non protein portion of DOC_T (Total Dissolved Organic Carbon). The best removal efficiency of IOM was observed using 30 mg/l ferric sulphate dosage for low IOM concentration ($\text{DOC}_T=2,99$ mg/l), and 130 mg/l for high IOM concentration ($\text{DOC}_T=7,00$ mg/l), respectively.

A predominant portion of the formed aggregates was constituted by the micro-aggregates for low IOM concentration and macro-aggregates for high IOM concentration, respectively.

1. Úvod

Nedostatek a nevyhovující kvalita pitné vody je v současnosti jedním z nejzávažnějších celosvětových problémů. Člověk působí na vodní zdroje ve všech směrech a znečišťuje vodní toky, které v konečném důsledku mohou ohrozit život ve vodních ekosystémech. Vzhledem k tomu, že podíl povrchové vody pro zásobování obyvatelstva, průmyslu i zemědělství se neustále zvyšuje, je jakost povrchové vody limitujícím faktorem pro její další využití a současně i pro návrh vhodné úpravárenské technologie.

Většina povrchových zdrojů vody obsahuje široké spektrum nežádoucích příměsí. Hlavními znečišťujícími látkami v povrchových vodách jsou makromolekulární rozpuštěné organické látky a koloidní nebo hruběji dispergované nerozpustné látky. Jejich odstraňování během procesu úpravy vody patří k důležitým separačním procesům v oblasti technologie životního prostředí. V technologické praxi je odstraňování nežádoucích příměsí dosahováno destabilizací a následnou agregací ve vločkovité agregáty, které jsou již separovatelné běžnými technologickými postupy (sedimentace, filtrace, flotace atd.). Nutnou podmínkou pro to, aby bylo možné účinně odstraňovat tyto nežádoucí rozpuštěné a suspendované látky z vody, je porušení jejich agregátní stability.

Sezónní masový rozvoj fytoplanktonu a s ním spojené zvýšené koncentrace AOM (algal organic matter) je významným problémem při úpravě povrchové vody. Látky vznikající životními pochody mikroorganismů, zejména sinic a řas, se do vodního prostředí dostávají jednak metabolickou činností a ve značné míře také při jejich masivním odumírání. Konvenční úprava vody je na výskyt těchto látek značně citlivá.

Tato práce se zabývá optimalizací úpravy vod s obsahem intracelulárních organických látek - IOM (Intracellular Organic Matter) produkovaných sinicí *Microcystis aeruginosa*. Simuluje podmínky sezónního masového rozvoje fytoplanktonu a jeho následného odumírání, kdy se do vody dostává velké množství IOM. Ve vodárenských provozech jsou tyto látky z vody nejčastěji odstraňovány pomocí technologie využívající procesu jejich destabilizace a následné agregace. Účinnost tohoto procesu je však ovlivněna celou řadou podmínek jako intenzita a doba míchání, typ a dávka destabilizačního činidla atd.

Cílem této práce je popis vlivu IOM na proces destabilizace a agregace při úpravě vody s obsahem těchto látek. Optimalizovat reakční podmínky úpravy vod s různým obsahem IOM. Najít optimální dávku destabilizačního činidla v závislosti na KNK surové vody a obsahu IOM. Dále je cílem popsat vliv množství a složení IOM na účinnost agregace. Výsledky předkládané diplomové práce by mohly být použity ve vodárenské praxi, například při modernizaci vodárenských technologií.

2. Úprava povrchových vod

Úprava vody se provádí za cílem dosažení takových kvalitativních parametrů upravované vody, aby byly splněny požadavky na kvalitu z hlediska jejího dalšího použití. Kvalita podzemní a povrchové vody se výrazně liší a fyzikální a chemické vlastnosti znečišťujících látek jsou rozdílné. V povrchových vodách jsou na závadu zpravidla koloidní disperze a makromolekulární organické látky, v podzemních vodách se mohou vyskytovat zvýšené koncentrace oxidu uhličitého, radioaktivního radonu nebo železa a manganu.

Znečišťující příměsi povrchových vod se v praxi odstraňují především chemickými a fyzikálně chemickými způsoby založenými na jejich destabilizaci a následné agregaci v hrubě disperzní systém, který je již kineticky nestálý a z vody tedy odstranitelný běžnými separačními procesy jako filtrace, flotace nebo sedimentace [1]. Vedle těchto tradičních způsobů se v poslední době při úpravě některých typů vod s úspěchem používají nové technologické postupy (ultrafiltrace, nanofiltrace atd.) [2,3].

2.1 Znečišťující příměsi v povrchových vodách a jejich charakter

Upravovaná voda je polydisperzní systém, který obsahuje částice příměsí rozdílného charakteru a různým stupněm disperzity. Základním cílem procesu úpravy vody je minimalizovat obsah těchto příměsí. Jejich odstranitelnost je dána především jejich složením a stupněm disperzity. Přírodní povrchové vody obsahují velké množství znečišťujících příměsí a to jak anorganického tak i organického charakteru. Jejich poměrné zastoupení je dáno hlavně povahou zdroje a charakterem povodí .

Obecně lze příměsi ve vodách rozdělit na minerální příměsi, organické příměsi a biologický materiál. Mezi *příměsi anorganického* původu patří zejména hlinitokřemičitany, jíly a další produkty zvětrávání, které se do povrchových vod dostávají převážně splachy z povodí. Tyto znečišťující látky ve vodách přímo neohrožují zdraví lidí, ale jsou zdrojem nežádoucího zákalu a mohou se na ně snadno vázat toxické kovy a organické látky. *Organické příměsi* ve vodách tvoří širokou škálu látek jak přírodního, tak i antropogenního charakteru. Mezi přírodní organické látky (NOM - Nature Organic Matter) patří huminové látky, oligosacharidy, polysacharidy, peptidy a proteiny, aminokyseliny a stopová množství řady dalších organických kyselin [4-7].

Huminové látky (HL) jsou poměrně složité vysokomolekulární polycyklické sloučeniny, které vznikají biologickými a chemickými rozkladnými procesy z rostlinných a živočišných zbytků. Do vod se dostávají v horních částech toku z rašelinišť a v dolních částech z dnových sedimentů. Další významnou součástí NOM jsou tzv. AOM (Algal Organic Matter), které se do vodního prostředí dostávají jednak metabolickou činností sinic a řas – tzv. extracelulární organické látky (EOM) a ve značné míře také při jejich masivním odumírání jako tzv. intracelulární organické látky (IOM). Celá řada těchto látek negativně ovlivňuje vlastnosti vody (barvu, chuť atd.) a mnohé organické látky produkované řasami a sinicemi jsou navíc toxické [7,12].

NOM nepříznivě ovlivňuje kvalitu vody tím, že způsobují nežádoucí zbarvení vody a při hygienickém zabezpečení chlorací nebo ozonizací z nich mohou vznikat toxické vedlejší produkty desinfekce jako trihalogenmethany, halogenderiváty kyseliny octové a jiné [8-11].

Dále je možné charakterizovat příměsi obsažené v přírodních vodách [13]:

- stupně disperzity (hrubé, koloidní a analytické disperze)
- charakteru povrchu částic (od částic pevného charakteru s přesně definovaným povrchem po makromolekulární částice s řetězovitou strukturou)
- chemického složení (od jednoduchých anorganických látek po složité organické molekuly)
- původu náboje (deformace strukturní mřížky u anorganických sloučenin, přítomnost funkčních skupin na skeletu organických sloučenin atd.)

2.2 Vlastnosti znečišťujících příměsí

Znečišťující příměsi ve vodách tvoří polydisperzní systém, který lze rozdělit podle velikosti částic tvořících disperzní podíl na [14]:

- *hrubě disperzní soustavy* (suspenze, emulze, pěny) s průměrem částic nad 10^{-6} m
- *koloidně disperzní soustavy* (koloidy) s průměrem částic mezi 10^{-6} až 10^{-8} m
- *analytické disperzní soustavy* (pravé roztoky) s průměrem menším než 10^{-8} m

Stupeň disperzity je významnou charakteristikou systému, protože do značné míry ovlivňuje odstranitelnost příměsí z vody. Koloidní a analytické disperze jsou

kineticky stálé, nepodléhají vlivům silového pole a nemohou být odstraňovány z vody usazováním. Dále se vyznačují agregátní stabilitou tj. odolností vůči vzájemnému spojování ve větší, kineticky stabilní agregáty a odolností vůči adhezi na cizích površích. Agregátní stabilita je navíc úzce vázána na strukturu částice. Hrubé disperzní příměsi jsou naopak kineticky nestálé a podléhají vlivům silového pole.

Analytické disperze se ve vodě vyskytují ve formě iontů nebo molekul, které nejsou schopny téměř vůbec žádné fyzikální adheze a jsou tedy běžnými technologickými postupy velmi obtížně odstranitelné [4].

Koloidní disperze se vyznačují vysokou mikroheterogenitou, která významně ovlivňuje optické vlastnosti vody. Částice koloidních disperzí jsou stabilizovány fyzikálně, takže jejich stabilita v systému může být ovlivněna změnami podmínek, které na prostředí ve kterém se nacházejí působí [1,13,14]. Koloidní částice způsobují tzv. opalescenci vody, zákal pozorovatelný kolmo na směr dopadajícího světla. Tento zákal je vyvolaný lomem a odrazem paprsku světla procházejícím tlustší vrstvou koloidní disperze. Rozptyl světla na koloidních částicích pozorovatelný jako světelný kužel, jehož vrchol je v místě vstupu paprsku do prostředí se nazývá Tyndallův jev. Koloidní částice podléhají neustálému, nepravidelnému Brownovu pohybu, který je způsoben nahodilými srážkami koloidních částic s molekulami rozpouštědla v důsledku jejich tepelného pohybu. Dalším znakem koloidních částic je elektrický náboj na jejich povrchu, který je příčinou jejich migrace v elektrickém poli tzv. elektroforézy [4].

Podle afinity k vodě se koloidní disperze dělí na [14,15]:

- hydrofilní (koloidní roztoky)
- hydrofobní (hydrosoly)

Hydrofobní koloidy jsou heterogenní koloidní soustavy, vznikající dispergací nebo srážením. Každá částice má vlastní fázové rozhraní, které ji odděluje od disperzního prostředí. Hydrosoly nejsou na rozdíl od hydrofilních koloidů v termodynamické rovnováze a proto jsou agregátně nestálé. Agregace (spojování do větších celků) koloidně dispergovaných částic se nazývá koagulace. Koagulace probíhá ve vodách buď přirozeným způsobem nebo umělým zásahem např. přidávkou koagulačního činidla. Mezi hydrosoly vyskytující se ve vodách patří amorfni oxid křemičitý, hydratované oxidy kovů, aluminosilikáty (jílové minerály) nebo emulze olejů a tuků.

Hydrofilní koloidy jsou homogenní disperzní soustavy, vznikající samovolným rozpouštěním a vyznačují se značnou agregátní stálostí. Patří mezi ně makromolekulární koloidy nebo různé asociály tzv. micely, micelární koloidy. Mezi makromolekulární koloidy patří zejména bílkoviny, huminové látky, polysacharidy, třísloviny, polyfosforečnany, atd. Micelární koloidy tvoří přechod mezi vysokomolekulárními a pravými roztoky. Jsou tvořeny nízkomolekulárními látkami, které by za nízkých koncentrací tvořily pravé roztoky. Ve vodách patří mezi micelární koloidy (vznikají překročením tzv. kritické micelární koncentrace) např. tenzidy, saponiny a některá barviva [4].

Většina částic ve vodách, ať už minerálního nebo organického původu, nese na svém povrchu elektrický náboj, který je v rozsahu hodnot pH přírodních vod obvykle záporný [16,17]. Náboj koloidních částic může mít rozdílný původ.

Elektrický náboj na povrchu částic minerálního charakteru (hydrofobní koloidy) vzniká nejčastěji [13]:

- deformacemi ve strukturní mřížce
- povrchovou disociací částic tvořených částečně rozpustnou sloučeninou
- adsorpcí specifických iontů atd.

V důsledku přítomnosti náboje na povrchu částice koloidu dochází k vzájemnému odpuzování částic vlivem elektrostatických sil, což vede k vytvoření energetické bariéry mezi částicemi. Na povrchu hydrofobních koloidních částic vzniká tzv. elektrická dvojvrstva, kterou charakterizuje elektrokinetický potenciál - ζ , který zároveň vyjadřuje míru stability koloidních částic ve vodě. Existuje několik teorií o struktuře elektrické dvojvrstvy. Dnes se za obecně platnou považuje tzv. *Sternova teorie*, která je založena na elektroneutralitě celého systému [5].

Koloidní částice je tvořena tuhou fází, jejíž povrch nese náboj (obvykle kladný). Tato vnější vrstva pevné fáze koloidní částice tvoří část elektrické dvojvrstvy. K vnější vrstvě jsou přitahovány elektrostatickými a adsorpčními silami ionty s opačným nábojem, které tvoří tzv. sekundární část elektrické dvojvrstvy. Vnější část elektrické dvojvrstvy je tvořena dvěma částmi. Za pohybu částice vnější část vrstvy zůstává u tuhé fáze a nepohybuje se, na rozdíl od druhé části, která je difuzní. Vnitřní vrstva sekundární části elektrické dvojvrstvy, tzv. Sternova vrstva, je plošná. Ionty jsou vázány k vnitřní vrstvě pomocí adsorpčních sil. Vnitřní vrstva má hustotu náboje větší než

Sternova vrstva a její náboj je tak Sternovou vrstvou kompenzován jen z části. Na ionty roztoku působí tak zbývající náboj elektrostatickými silami a tvoří difuzní (kompenzující) část vnější vrstvy. Vnitřní vrstva a Sternova část vnější vrstvy se pohybují jen zčásti a tím dochází k pohybovému rozhraní mezi lnoucí Sternovou vrstvou a ostatní kapalinou. Toto rozhraní vykazuje elektrokinetický potenciál - ζ .

Koloidní částice jsou před koagulací chráněny pomocí náboje, který nesou na svém povrchu. Hodnoty ζ potenciálu se většinou pohybují v rozmezí od 50 do 100 mV. Se zvyšující se koncentrací elektrolytu klesá stabilita koloidu, protože hodnota ζ potenciálu se snižuje a může dosáhnout až záporných hodnot. Ionty opačně nabitě než vnitřní část dvojvrstvy mají převažující vliv na destabilizaci koloidních částic. Dojde-li ke snížení ζ potenciálu na hodnotu cca 30 mV, což je hodnota tzv. kritického potenciálu, dochází v důsledku zeslabení elektrostatických sil ke koagulaci [4,14,15]. Kritický potenciál je definován následujícím vztahem:

$$\psi_{CR} = \sqrt{C \frac{K_{vdW}}{\epsilon \delta}} \quad (1)$$

kde ψ_{CR} je kritický potenciál částice, ϵ dielektrická permeabilita, C koncentrace iontů v systému, K_{vdW} van der Waalsova konstanta, δ síla difúzní vrstvy iontů.

Koagulace hydrofobních koloidů je popsána jako DLVO teorie (Derjagin, Landau, Verwey, Overbeek) a je založena na principu rovnováhy mezi působením přitažlivých van der Waalsových sil a odpuzivých sil vyvolaných elektrickým nábojem koloidních částic [18,19]. Odpuzování koloidních částic má příčinu v elektrickém náboji koloidních částic, přitažlivost v mezimolekulárních silách. Koloidní disperze je stabilní, když energie kolizí částic (Brownův tepelný pohyb) není dostatečná, aby překonala mezičásticovou bariéru.

Hydrofilní koloidy (např. huminové látky) nesou na svém povrchu řadu polárních skupin (karboxyl-, sulfo-, fosfo- nebo amino- skupiny), jejichž přítomnost na površích organických látek způsobuje prostorovou orientaci dipólů molekul vody a vytváří kolem organické makromolekuly prostorově orientovaný hydratační obal. Náboj hydrofilních koloidů vzniká disociací funkčních skupin v organické molekule jejich rozložením podél řetězce molekuly, typem vazby atd. Přítomnost hydratačního obalu způsobuje, že se makromolekuly navzájem odpuzují a neslučují se samovolně do větších celků [4,5,20]. Vzhledem k tomu, že v přirozených vodách je znaménko

hydratačního obalu hydrofobních a hydrofilních koloidů stejné, není možná ani jejich koagulace. Chceme-li dosáhnout vzájemného spojování znečišťujících příměsí do větších, běžnými způsoby odstranitelných celků, je nutné potlačit nebo alespoň omezit jejich stabilizující mechanismy.

Jinou příčinou stability hydrofilních koloidů je tzv. sterickeá stabilizace. K té může docházet při adsorpci hydrofilních koloidů na fázovém rozhraní mezi pevnou částicí a vodou. Adsorbované segmenty vytvářejí na pevném povrchu „smyčky“ a řetězce, které vyčnívají volně do roztoku. Adsorbované polymery mohou mít jak stabilizující tak destabilizující účinek. Jejich účinek závisí na poměrném množství polymeru a pevných částic, afinitě polymeru k vodě a pevné částici a na typu a koncentraci elektrolytu [21]. Stabilizující polymery mohou obsahovat dva typy skupin, jednu s vysokou afinitou k povrchu částice a druhou, více hydrofilní, která vyčnívá do roztoku. Lze popsat dva základní procesy, které mohou vytvářet odpudivé síly při těsné interakci částic s povrchem pokrytým polymery [21]. Jednak může docházet ke stlačení adsorbovaných vrstev polymeru při střetu částic, což vede ke snížení objemu dostupného pro adsorbované molekuly polymeru. Toto snížení objemu má za následek omezení posunu polymerů a způsobuje odpudivé síly mezi částicemi. Častějším případem sférické stabilizace je stav, kdy při střetu částic dojde k vzájemnému prostoupení adsorbovaných vrstev a v zóně smíšení se tak zvýší koncentrace polymerních segmentů. Mají-li vyčnívající polymerní segmenty silně hydrofilní charakter, mohou pak při reakcích s jinými polymerními segmenty upřednostňovat rozpouštědlo a jejich překryv vede k odpuzování.

2.3 Destabilizace a agregace částic

K základním technologickým procesům probíhajícím při úpravě vody patří destabilizace a agregace částic přítomných v systému. Používané separační metody jsou podmíněny fyzikální adhezí částic na povrchu sousedních částic nebo na jiných površích.

Tvorba separovatelných agregátů probíhá ve dvou fázích:

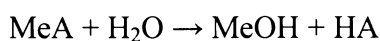
1. fáze destabilizace kineticky stálých částic příměsí (uplatňuje se především vliv chemické faktorů)
2. fáze agregace destabilizovaných částic v kineticky nestálé agregáty (uplatňuje se především vliv fyzikálních faktorů)

Destabilizace koloidů hydrofobního charakteru se dosahuje potlačením elektrické dvojvrstvy, čehož lze dosáhnout neutralizací náboje např. pomocí adsorpce částic na površích již zformovaných agregátů, přirozených elektrolytů či specifickou absorpcí na produktech hydrolyzy železitých nebo hlinitých solí. Destabilizace hydrofilních koloidů se dosahuje převážně pomocí koordinačních reakcí probíhajících mezi funkčními skupinami, které nesou částice a kovovými ionty hydroxopolymerů [4].

2.3.1 Destabilizace částic znečišťujících příměsí

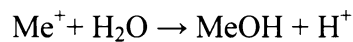
Fyzikální adheze je způsobena mezimolekulárními nebo mezičásticovými silami typu Van der Walsových sil. Ty umožňují vzájemné spojení částic v agregáty a vytvoření relativně pevné vazby mezi částicemi. Spojení částic a vytvoření vazby předpokládá setkání nebo přiblížení částic na vzdálenost, kde se vliv těchto sil projevuje. Tomuto setkání však brání ve stabilizovaných systémech energetická bariéra, která vzniká v důsledku elektrostatického odpuzování mezi dvěma částicemi, které nesou shodný náboj. Agregace částic je umožněna, je-li tato energetická bariéra snížena do té míry, že se částice mohou přiblížit na vzdálenost, kde se již projevuje vliv adhezních sil. Úplné odstranění bariéry není podmínkou agregace, protože se při setkávání částic projevuje i jejich kinetická energie, kterou mohou tuto bariéru překonat. V technologické praxi je odstranění bariéry tj. *destabilizace*, dosahováno nejčastěji pomocí přídavku hlinitých nebo železitých solí. Tedy iontů, které mají opačný náboj než ionty Sternovy vrstvy a než nesou funkční skupiny makromolekulárních látek. Hlinité a železité soli ve vodě disociují a hydratují za tvorby hydroxokomplexů, které jsou schopny polymerace. Vzniklé polymery nesou na svém povrchu náboj (opačný než koloidní částice obsažené ve vodě) a specificky se adsorbují na cizích površích [4,13].

Hydrolyza je závislá na teplotě, pH, iontové síle a na koncentraci použitého destabilizačního činidla a probíhá mechanismem vratných reakcí. Hydrolyzu hlinitých a železitých iontů, která proběhne po nadávkování solí do vody, lze popsat rovnicí:

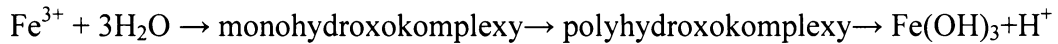


kde Me je kation přidané Fe nebo Al solí, A je anion přidané Al nebo Fe soli

V iontovém tvaru má rovnice podobu:

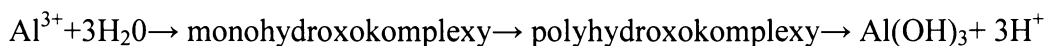


Hydrolyzu železitých iontů můžeme jednoduše popsat následující rovnicí:



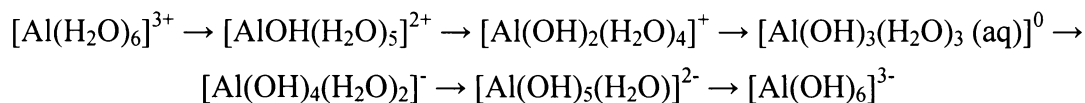
Během hydrolyzy se postupně tvoří mononukleární hydroxokomplexy. Hodnota pH ovlivňuje jejich distribuci ve vodě. Mezi hlavní rozpuštěné formy výskytu Fe^{III} ve vodách patří Fe^{3+} , $[\text{Fe(OH)}]^{2+}$, $[\text{Fe(OH)}_2]^+$, $[\text{Fe(OH)}_3(\text{aq})]^0$ a $[\text{Fe(OH)}_4]^-$. Při hodnotách pH nižších než 2, převládá ve vodě jednoduchý Fe^{3+} iont, zatímco při hodnotách pH nad 10 dominuje aniontový hydroxokomplex (aniont tetrahydroxoželezitanový). Polynukleární hydroxokomplexy vznikají z mononukleárních komplexů, které ochotně kondenzují a polymerují. Nejjednodušším polyhydroxokomplexem je dimer $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, který podléhá dalším polymeračním reakcím [4,13]. Dochází tak postupně od tvorby hydroxopolymerů a až k vyloučení sraženiny hydratovaného oxidu železitého, který je v podstatě směsí různých polynukleárních hydroxokomplexů. Distribuce těchto polyhydroxokomplexů je závislá nejen na hodnotě pH, ale i na poměru mezi přidanou koncentrací OH^- iontů a počáteční koncentrací železa. Vznik polynukleárních kationtových komplexů se projevuje změnou barvy roztoku ze žluté do oranžové až hnědočervené a následně vzniká koloidní disperze, dochází ke koagulaci a k tvorbě hydratovaného oxidu železitého. Sraženinu vznikající postupnou hydrolyzou Fe^{3+} lze chemicky popsat jako hydratovaný oxid železitý $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ nebo amorfni hydroxid železitý $\text{FeO(OH)} (s)$, respektive amorfni Fe(OH)_3 [4].

Pokud se jedná o ionty Al^{3+} , hydrolyza probíhá podobně jako u iontů železitých, je však komplikovanější.



Postupně dochází k tvorbě monohydroxokomplexů, polyhydroxokomplexů a následně vzniká hydratovaný oxid hlinitý .

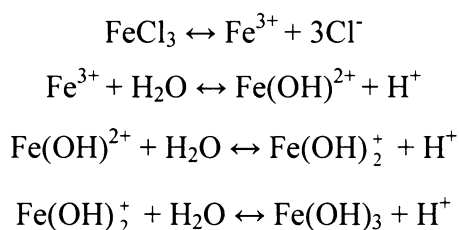
Hydrolýza Al^{III} za vzniku hydroxokomplexů probíhá podle následujícího schématu [4]:



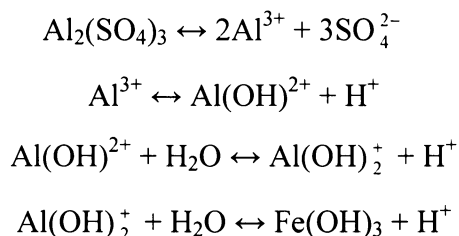
Jednoduchý hydratovaný ion Al^{3+} , převažuje v roztoku rozpuštěných forem při hodnotách pH 4,5, zatímco při hodnotách pH nad 8,5 převažují anionové hydroxokomplexy. Penta a hexahydroxohlinitany převažují až v silně alkalickém prostředí. Hydrolýza dále pokračuje polymeračními reakcemi za vzniku kladně nebo záporně nabitých polyhydroxokomplexů o různém složení. Mezi polyhydroxokomplexy patří například $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ nebo $[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$. Nízkomolekulární polyhydroxokomplexy jsou rozpuštěné, se zvyšujícím se počtem molekul nabývají koloidního charakteru a dochází k vylučování tuhé fáze, hydratovaného oxidu hlinitého $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ (amorfní $Al(OH)_3$) [4,13].

Jako příklad hydrolýzy Fe solí lze uvést hydrolýzu chloridu železitého a jako příklad hydrolýzy Al solí síranu hlinitého.

Hydrolýza chloridu železitého:



Hydrolýza síranu hlinitého:



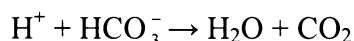
Proces destabilizace hydroxopolymery je velmi komplikovaný a jeho účinnost závisí na řadě faktorů [13]. Mezi faktory ovlivňující průběh destabilizace patří

především pH, iontová síla, neutralizační kapacita vody, teplota, množství a charakter znečišťujících příměsí, typ a dávka destabilizačního činidla atd.

Obecně lze říci, že pro vody s nízkou iontovou silou $\mu < 4,0 \cdot 10^{-3}$, je vhodnější použití hlinitých solí, zatímco u vod s vyšší iontovou silou je vhodnější použít soli železa. Hodnotou pH je ovlivňována jednak velikost náboje částic a jednak jejich struktura. Tento vliv je výrazný zejména u částic organického charakteru, tvořených makromolekulárními látkami. Sorpční schopnosti částic jsou koncentrovány v určitých místech tzv. aktivních centrech povrchu částice. K destabilizaci dochází, je-li na povrchu neadsorbováno tolik částic destabilizačního činidla, aby byla potlačena energetická bariéra. Destabilizaci je tedy nutno provádět při hodnotě pH, kdy je přítomen hydroxopolymer s co nejvyšším nábojem a současně je tvar částice takový, který poskytuje dostatek aktivních center pro adsorpci [14].

V přirozených vodách se vyskytují částice rozdílného složení s rozdílnou hodnotou pH vhodnou pro jejich destabilizaci. Při optimalizaci je hledána taková hodnota pH, při které je destabilizace schopný největší podíl obsažených příměsí [1,14].

Hodnota pH úzce souvisí s hodnotou kyselinové neutralizační kapacity upravované vody. Při hydrolyze vznikají vodíkové ionty, které jsou neutralizovány ve vodě přítomnými hydrogenuhličitaný (neutralizační kapacita vody) podle rovnice:



Po vyčerpání neutralizační kapacity vody, dochází vlivem hydrolyzy ke snižování pH vody, což vede k jejímu zpomalení nebo zastavení. V takových případech je třeba vhodné pH udržovat např. pomocí sody nebo vápna. Je-li kyselinová neutralizační kapacita a hodnota pH upravované vody vysoká, je pro dosažení optimální hodnoty pH pro destabilizaci zapotřebí vysokých dávek destabilizačního činidla. Je-li však kyselinová neutralizační kapacita a hodnota pH nízká, je optimální hodnota pH prakticky nedosažitelná [14]. V uvedených případech je zapotřebí vodu předupravit přidávkem kyseliny nebo hydroxidu a podmínky předúpravy optimalizovat [1,15].

Při destabilizaci se hydroxopolymery hliníku či železa adsorbují na povrchu koloidní částice a svým nábojem snižují energetickou bariéru, což vede k destabilizaci částice. Vzhledem k nevratnosti specifické adsorpce na povrchu koloidní částice je destabilizace rovněž nevratná. Účinnost destabilizace koloidních částic

hydroxopolymery závisí na celé řadě faktorů. Postupné přidávání destabilizačního činidla vede k postupné destabilizaci příměsí. K úplné destabilizaci dochází při vyrovnaní nábojů a další přidávání činidla způsobuje restabilizaci způsobenou sekundární absorpcí, která vede ke změně náboje částic příměsí.

Optimální dávkou destabilizačního činidla je dávka, při které dochází k potlačení energetické bariéry. Taková dávka umožňuje kvantitativní agregaci. Oblast v okolí této dávky je oblastí optima, kde se účinnost agregace příliš neliší. Šíře oblasti optima závisí na kvalitě upravované vody, tedy na obsahu hydrogenuhličitanových iontů, iontové síle a charakteru odstraňovaných příměsí. Je úzká u vod relativně málo znečištěných a také u vod, kde převažuje jeden typ znečišťujících látek. Poměrně široká oblast optima je naopak u vod silně znečištěných [13,14]. Je-li ve vodě vysoká koncentrace hydrogenuhličitanových iontů, je třeba použít vyšší dávku destabilizačního činidla, protože část činidla se spotřebuje na jejich rozklad. Stanovení optimální dávky destabilizačního činidla se provádí sklenicovou optimalizační zkouškou a je podrobně popsáno v kap. č. 4.5.1.

Mezi běžně používaná destabilizační činidla patří síran železnatý $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, chlorid železitý $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Chlór síran železitý FeClSO_4 , síran hlinitý $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, hlinitan sodný NaAlO_2 a další. Poslední dobou se používají také tzv. směsná destabilizační činidla, která obsahují železo i hliník. Dalším v současné době využívaným destabilizačním činidlem je polyaluminium chlorid - PAC. Jedná se o částečně neutralizovaný AlCl_3 , tedy o látku obsahující již produkty hydrolyzy hliníku. Toto činidlo se používá především u málo mineralizovaných vod s vyšší koncentrací huminových látek a vod s nižší teplotou, kde hydrolytické reakce probíhají pomalu. Většinou se však jako hlavní destabilizační činidla používají síran hlinitý nebo síran železitý [4,15]. Existují ovšem i případy, kdy se jako hlavní destabilizační činidlo používají organické polymery. S těmi se však ve většině případů setkáváme pouze v roli pomocného destabilizačního činidla [22].

Mimo destabilizačních činidel se následně v průběhu agregace někdy používají tzv. pomocné agregační prostředky (flokulanty). Jejich účelem je především tvorba vloček vhodnějších pro následné separační stupně. Pomocná agregační činidla rozlišujeme na anorganická a organická. Z anorganických se používá nejvíce aktivovaná kyselina křemičitá, práškové aktivní uhlí, bentonit nebo mletý vápenec. Většina těchto látek působí jako tzv. zatěžkávadla, která zvětšují hustotu a sedimentační rychlost agregátů, kterých jsou součástí. Z organických pomocných agregačních prostředků jsou

to vysokomolekulární organické látky, které díky dlouhým lineárním řetězcům umožňují tvorbu větších kompaktnějších agregátů. Nejčastěji se používají látky na bázi kyseliny akrylové. Přírodní organické flokulanty, nejčastěji na bázi polysacharidů, jsou využívány méně, protože jejich zbytková koncentrace ve vodě zvyšuje koncentraci organického uhlíku využitelného bakteriemi [14].

2.3.2 Agregace částic

Za agregační označujeme procesy, které umožňují shlukování destabilizovaných částic ve větší celky, tzv. agregáty. Z teoretického hlediska není rozdíl mezi agregací částic ve větší celky a agregací částic na povrchu jiných materiálů. Teorie procesu shodně popisuje mechanismus tvorby separovatelné suspenze i mechanismus přímé separace [23]. Agregace může proběhnout za předpokladu, vykazují-li částice adhezni schopnosti a je-li umožněno jejich vzájemné setkání. K vzájemnému setkání vede pohyb částí, jehož mechanismus je dvojitý a agregaci podle něj lze rozdělit na perikinetickou a ortokinetickou. Průběh obou fází agregace lze popsat pomocí rychlostí změn v počtu agregátů vyskytujících se v systému, tj. pomocí kinetiky procesu [13,14].

Perikinetická fáze agregace

V prvotní fázi agregace se uplatňuje Brownův tepelný pohyb, který je odpovědný za přemísťování částic a jejich vzájemný kontakt. Částice se neuspořádaně pohybují a vzájemně do sebe narážejí. Žádný směr pohybu není preferován. Pro popis procesu perikinetické fáze agregace je nutné zavést několik zjednodušujících předpokladů: částice mají sférický tvar, nulovou hodnotu ζ potenciálu a jedná se o monodisperzní systém. Vzhledem k tomu, že elektrický náboj částic je nulový, vede každé přiblížení částic na vzdálenost rovnou nebo menší než je akční poloměr k agregaci. Akční poloměr - R_a je definován jako $R_a=2r$ až $3r$, kde r je poloměr částice. Srážkou primárních částic vznikají částice sekundární (mají dvojnásobnou hmotnost), jejich srážkou s primárními terciální, srážkou dvou částic sekundárních částice kvartérní atd. V čase $t=0$ jsou v systému přítomny pouze primární částice v počtu N_0 . V čase t bude v systému přítomno N_1 primárních, N_2 sekundárních, N_3 terciálních až N_n n -násobných částic. Jejich počet je dán rovnicemi odvozenými Smoluchowskim [24.25]:

$$N=N_1+N_2+N_3+\dots N_n \quad (2)$$

$$N=\sum N_i=N_0/(1+\beta t) \quad (3)$$

kde β je konstanta pro kterou platí:

$$\beta = 4\pi R_a D N_0 \quad (4)$$

kde N je celkový počet částic, N_0 počet částic v čase $t=0$, D difúzní koeficient, R_a akční poloměr a π Ludolfovo číslo

Difúzní koeficient je dán Einsteinovou rovnicí:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (5)$$

kde R je univerzální plynová konstanta, T termodynamická teplota, N_A Avogadrova konstanta, η dynamická viskozita a r poloměr částice.

Rovnice (5) byla teoreticky odvozena pro kulovité částice a je z ní patrné, že při konstantní teplotě a viskozitě je difúzní koeficient nepřímo úměrný poloměru částic r .

Rychlost poklesu částic v systému lze vyjádřit vztahem:

$$-\frac{dN}{dt} = 4\pi D R_a N_0 \quad (6)$$

Všechny až dosud uvedené rovnice platí pro teoretický systém, kde všechny srážky, vzhledem k nulovému ζ potenciálu, vedou k agregaci. V reálných systémech lze však jen stěží dosáhnout kvantitativního potlačení energetické bariéry. Z toho plyne, že ne všechny srážky musí vést k agregaci. Pro reálné systémy se uvádí rovnice:

$$-\frac{dN}{dt} = 4\pi\epsilon D R_a N_0 \quad (7)$$

kde ϵ je koeficient vyjadřující poměr srážek vedoucích k agregaci k celkovému počtu setkání částic [13].

Ortokinetická fáze agregace

U agregátů vzniklých postupnou agregací primárních destabilizovaných částic výše popsanými mechanismy, se vzhledem k jejich velikosti již neuplatňuje Brownův pohyb. V ortokinetické fázi agregace se uplatňují jiné transportní mechanismy a to především pohyb kapaliny a tíhová síla. Ortokinetickou agregaci rozlišujeme podle povahy transportního děje, zodpovědného za přenos částic až na vzdálenost akčního poloměru, na *vertikální* a *horizontální*. Jako velikostní hranice částic mezi ortokinetickou a perikinetickou fází agregace je nejčastěji uváděn průměr částic 10^{-5} m [26]. Perikinetickému pohybu podléhají částice s průměrem menším než 10^{-5} m, zatímco na částice větší mají vliv jiné transportní mechanismy a vykazují ortokinetický pohyb.

Vertikální ortokinetická agregace

Během vertikální ortokinetické agregace je pohyb částic vyvolán tíhovou silou působící na částice. Vliv gravitace na agregaci částic je podrobně popsán v literatuře [14,26]. Pro dvě částice různých rozměrů platí, že mají i různou sedimentační rychlost. Při sedimentaci částic je agregace zapříčiněna setkáváním částic s různou sedimentační rychlostí. Při sedimentaci větší částice dohánějí menší a mohou při vzájemném kontaktu (v akčním poloměru $R_a=R_i+R_j$) agregovat do větších celků. Účinný prostor sedimentující větší částice, v němž může dojít k agregaci dvou částic, je v podstatě válec, jehož plocha podstavy je dána rozdílem efektivního poloměru R_a a poloměru větší částice a výškou úměrnou rozdílu sedimentačních rychlostí obou částic:

$$b=\pi(R_a^2-r_i^2)(u_i-u_j) \quad (8)$$

$$R_a=r_i+r_j \quad (9)$$

kde b je efektivní objem velké částice, R_a efektivní poloměr velké částice, r_i poloměr velké částice i , r_j poloměr malé částice j , u_i sedimentační rychlost větší částice i , u_j sedimentační rychlost menší částice j .

Dosadíme-li za sedimentační rychlosti rychlost danou Stokesovým zákonem, dostaneme výraz:

$$b = \left(\frac{2\pi}{9} \cdot \frac{\rho_s - \rho_f}{\eta} g \right) (2s + s^2 - 2s^3 - s^4) r_i^4 \quad (10)$$

kde b je efektivní prostor velké částice (účinný prostor agregace částic i a j), ρ_s hustota částic, ρ_f hustota kapaliny, η dynamická viskozita, g tíhové zrychlení, $s=r_i/r_j$.

V tomto prostoru může dojít k setkání a agregaci dvou částic nestejně velikosti. Pokud mají obě částice stejný poloměr, mají i stejnou sedimentační rychlost. Nemůže tedy dojít k jejich vzájemnému kontaktu vlivem tíhového pole země ani k vzájemné agregaci. Účinný prostor b se pak rovná nule. Experimentálně bylo zjištěno, že nejúčinnější agregace nastává při poměru $r_i/r_j=0,8$ až $0,4$ [13].

Horizontální ortokinetická agregace

Horizontální pohyb kapaliny je ve vodárenské praxi dominujícím agregačním mechanismem. Při odvozování základních vztahů popisujících horizontální ortokinetickou agregaci se vychází z předpokladu, že částice se pohybují po drahách, které jsou od sebe vzdáleny o délku Δy , která řádově odpovídá jejich velikosti, proudění je laminární a rychlostní gradient konstantní [13,26]. Rychlost proudění (pohybu částice) je úměrná vzdálenosti od stěny:

$$v_x(\Delta y) = \frac{dv}{dy} \Delta y = G \Delta y \quad (11)$$

kde G je gradient rychlosti ($G = \frac{dv}{dy}$)

Ke vzájemnému kontaktu částic dochází tehdy, dojde-li ke vzájemnému protnutí oblasti efektivního poloměru. Počet srážek jedné částice s jinými částicemi za jednotkový časový interval je roven počtu částic v dosahu koule o poloměru R_a opsané uvažované částici.

Na základě této úvahy byl odvozen vztah pro počet srážek částic:

$$b_{i,j} = \frac{4}{3} R_a^3 N_i N_j G \quad (12)$$

Rychlost poklesu částic v systému je vyjádřena vztahem:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{4}{3} R_a^3 N_i N_j G \quad (13)$$

Bereme-li v úvahu skutečnost, že ne všechny srážky vedou k agregaci, zahrneme do rovnice i koeficient účinnosti agregace ε (podobně jako u perikinetické fáze agregace), který vyjadřuje poměr celkového počtu střetnutí částic k počtu střetnutí vedoucích k agregaci:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{4}{3} R_a^3 N_i N_j \varepsilon G \quad (14)$$

Koeficient účinnosti agregace ε může nabývat hodnot od 0 do 1. Při hodnotě $\varepsilon=0$ neprobíhá agregace vůbec, při $\varepsilon=1$ je kvantitativní.

Koncentrace částic v systému je rovněž významným faktorem ovlivňujícím proces agregace. Pravděpodobnost setkání částic, rychlost a účinnost agregace je vysoká v koncentrovaných systémech, kde je počet částic na jednotku objemu vysoký. Naopak v systémech s nízkým počtem částic na jednotku objemu je rychlost i účinnost agregace nižší. Vzhledem k tomu, že v průběhu agregace klesá počet částic, klesá i rychlost a účinnost agregace [27].

Intenzita pohybu (míchání) kapaliny má podstatný vliv na průběh agregace. Četnost srážek jednotlivých částic a pravděpodobnost, že se při těchto srážkách částice spojí do větších agregátů, je tím větší, čím je větší intenzita míchání.

Pravděpodobnost kolizí částic typu i a j v závislosti na gradientu rychlosti popisuje rovnice ve tvaru:

$$b_{i,j} = k \left(\frac{3}{4\pi} \right) \frac{4}{3} G \left(V_i^{\frac{1}{3}} + V_j^{\frac{1}{3}} \right) nV_i nV_j dV_i dV_j \quad (15)$$

kde V je objem částic, G vliv podmínek míchání (gradient rychlosti), k vliv chemických faktorů.

Intenzita pohybu kapaliny je v kinetických rovnicích vyjádřena gradientem rychlosti G . Obecně je gradient rychlosti definován rovnicí:

$$G = \frac{dv}{dy} = \frac{[m \cdot s^{-1}]}{m} = [s^{-1}] \quad (16)$$

Z rovnice je patrná také jednotka gradientu rychlosti $[s^{-1}]$. Výše uvedený vzorec definuje gradient rychlosti obecně pro laminární i turbulentní proudění. Při odvozování vztahu pro výpočet gradientu rychlosti pro reálná míchací zařízení se však vychází ze zjednodušených podmínek laminárního proudění a velikost gradientu rychlosti je definována [1,13]:

$$G = \sqrt{\frac{P}{V\eta}} \quad (17)$$

kde P je příkon míchadla, V objem kapaliny (vody), η dynamická viskozita a G gradient rychlosti.

Pro výpočty rychlostních gradientů v sedimentačních nádržích se nahrazuje gradient rychlosti tzv. středním gradientem rychlosti (\bar{G}), pro který platí [28]:

$$\sqrt{\bar{G}^2} = \sqrt{\frac{P}{V\eta}} \quad (18)$$

2.3.3 Průběh agregace

Povaha sil vedoucích ke spojování destabilizačních částic ve vyšší kinetické jednotky má čistě fyzikální charakter. Jejich podstata je, ať už se jedná o tvorbu primárních částic či o tvorbu agregátů, stejná. V obou případech jde o vytvoření rovnováhy mezi elektrostatickými (tečnými) silami způsobujícími odpuzování dvou shodně nabitých částic a přitažlivými (adhezními) silami van der Waalsova typu. Jejich vzájemný poměr určuje průběh agregace, ale také velikost a strukturu agregátů a tím i jejich odstranitelnost ze systému [14,19,23,26]. Při setkání částic, které na sebe působí velkou adhezní silou a tečné síly jsou malé, dojde ke spojení v místě prvního dotyku. Vzniklý agregát je rozměrný s neuspořádanou strukturou. Jiná situace nastane, setkají-li se částice, které na sebe působí malou adhezní silou a tečné síly jsou v okamžiku setkání částic velké (menší než kritické). Částice se pak po sobě posouvají, až zaujmou energeticky nejstabilnější polohu. Vzniklý agregát je menší a kompaktnější, s relativně uspořádanou strukturou. Agregát s podobnou strukturou vzniká také v případě, jsou-li adhezní i tečné síly velké, protože tečné síly zeslabují účinek velkých adhezních sil. Mezi velikostí agregátu definovaného relativním objemem V_{rel} , velikostí tečné síly určené gradientem G a velikostí adhezní síly reprezentované hodnotou koeficientu k je předpokládaná platnost vztahu:

$$V_{rel.} = \frac{kK_{vdw}}{G} \quad (19)$$

kde K_{vdw} je van der Waalsova konstanta, k konstanta popisující vliv chemických faktorů

Vztah (19) ukazuje, že každému gradientu odpovídá jistá velikost agregátu, přičemž ve vztahu zahrnutá konstanta k charakterizuje kvalitu suspenze. Konstanta k zahrnuje souborné působení chemických faktorů, jako je chemické složení částic, rozložení náboje na povrchu v případě anorganických částic, znaménko a velikost náboje v případě organických částic, typ funkčních skupin a jejich rozložení po molekule a prostorové uspořádání. Z rovnice (19) je zřejmé, že výsledná velikost agregátu bude pro stejnou hodnotu aplikovaného gradientu pro různé typy vod různá v závislosti na charakteru příměsí. V případě společného působení základních destabilizačních a pomocných agregačních činidel makromolekulárního typu, se čistě fyzikální charakter adhezních sil mění na fyzikálně-chemický v závislosti na typu použitého agregačního činidla [13].

V systému lze během procesu agregace rozlišit čtyři typy částic: neagregované částice, primární částice, mikročástice a makročástice [14,30]. Neagregované částice *NA* převládají v počátečních fázích agregace a zahrnují částice nedestabilizované i destabilizované. Jejich postupnou agregací dochází k tvorbě primárních částic *PR*, jejichž tvorba je provázána změnou optických vlastností systému. Dochází ke vzniku opalescence, která je způsobena odlišnou hustotou primárních částic od hustoty prostředí. Primární částice jsou větší než vlnová délka světla, odrážejí světelný paprsek, což způsobuje zakalení systému. Mikročástice *MI* vznikají agregací primárních částic a jejich následnou agregací vznikají makročástice *MA*. Hranici mezi jednotlivými kategoriemi nelze jednoznačně vymezit, nejčastěji se uvádí rozdělení částic podle jejich sedimentačních rychlostí a průměru částic. V praxi se podíl jednotlivých typů částic stanovuje tzv. testem agregace [14,31]. Stanovení podílu jednotlivých typů částic umožňuje posoudit separovatelnost tvořené suspenze, protože různě velké vločky jsou z vody odstranitelné různými procesy. Testy agregace se v praxi obvykle používají k optimalizaci tvorby agregátů a k posouzení účinnosti jednotlivých separačních stupňů na úpravách vody. Vlastní provedení testu agregace je popsáno v kapitole č. 4.5.1.

2.3.4 Míchání

Jedním ze základních technologických postupů aplikovaných při úpravě vody je míchání, umožňující agregaci destabilizovaných znečišťujících příměsí v separovatelné agregáty. Podle intenzity můžeme rozlišit míchání rychlé a pomalé [14]. Rychlé míchání se vyznačuje vysokou hodnotou středního rychlostního gradientu ($\bar{G} > 100\text{s}^{-1}$) a krátkou dobou zdržení - kolem 60 sekund, zatímco pro pomalé míchání jsou charakteristické nízké hodnoty středního rychlostního gradientu ($\bar{G} < 100\text{s}^{-1}$) a dlouhá doba zdržení - 15 až 30 min. Účelem rychlého míchání je zejména homogenizace nadávkovaných chemikálií ve vodě, tedy destabilizačního, případně alkalizačního činidla. Během rychlého míchání dochází k destabilizaci příměsí obsažených ve vodě, částečně také k tvorbě primárních částic. V technologické praxi se rychlého míchání dosahuje pomocí vložení clony do potrubí, dávkováním chemikálií do vodního skoku, rychlomísíci komorami, nebo mícháním fluidní vrstvou zrnitého materiálu. V průběhu pomalého míchání dochází k agregaci primárních částic a mikročástic v makročástice, které jsou z vody již dobře odstranitelné. Nízké gradienty míchání jsou voleny proto, aby nedocházelo k rozbíjení již vytvořených vloček. V technologické

praxi je pomalé míchání zabezpečováno zejména pádlovými míchadly, případně děrovanými stěnami.

Některé novější studie zpochybňují dělení aplikovaných gradientů rychlosti na pomalé a rychlé [13,23,27]. Důvodem je zejména fakt, že toto dělení neodlišuje technologické fáze, ve kterých je aplikováno (tedy fáze destabilizace a agregace). Dále se ukazuje, že pomalé míchání gradienty okolo $G=20-80 \text{ s}^{-1}$ po dobu 15-30 minut, nezajišťuje tvorbu vhodných agregátů z hlediska jejich separace [13,27,32,33].

2.3.5 Separace vytvořené suspenze

Vytvořenou suspenzi je možné oddělit pomocí řady způsobů. Její vlastnosti jsou závislé především na složení vody a její teplotě, na dávce destabilizačního činidla, na druhu a dávce pomocného agregačního činidla a na době a intenzitě míchání. Z hlediska separačních procesů, jsou rozhodující zejména tyto vlastnosti vzniklé suspenze [34]:

- počet částic připadajících na objemovou jednotku
- rychlost sedimentace (závisí na velikosti a hustotě částic)
- vzájemné schopnosti adheze částic
- filtrovatelnost suspenze (zejména adheze částic k filtračnímu materiálu)

V praxi se pro separaci vzniklé suspenze nejvíce používá: usazování agregátů v gravitačním poli, zachycování suspenze v pevné filtrační vrstvě zrnitého materiálu, zachycování ve vznášené filtrační vrstvě vytvořené suspenze, případně separace ve vznášené vrstvě zrnitého materiálu [14].



Obr. 1. Tvorba agregátů a jejich sedimentace

3. Přírodní organické látky (NOM) a jejich vliv na úpravu vody

Organické látky přírodního původu (NOM) se běžně vyskytují ve většině povrchových i podzemních vod [35]. NOM tvoří zejména huminové kyseliny, fulvokyseliny, hydrofilní kyseliny, bílkoviny, tuky, polysacharidy, karboxylové kyseliny, aminokyseliny a další organické látky [7].

Ve většině případů, však hlavní složku NOM tvoří huminové látky. Jedná se o složité vysokomolekulární polycyklické sloučeniny, jejichž struktura je převážně aromatická, vznikající biologickými a chemickými rozkladnými procesy z rostlinných a živočišných zbytků a do vody se dostávají vyluhováním z půd, rašelinišť a dnových sedimentů. Huminové látky obsahují karboxylové a hydroxylové skupiny, v menším množství též skupiny methoxylové a karbonylové. Huminové látky dělíme na humusové kyseliny, huminy a humusové uhlí. Z hydrochemického hlediska jsou významné pouze humusové kyseliny, které se dále dělí na huminové kyseliny a fulvokyseliny. Ty se od sebe odlišují na základě molekulové hmotnosti, obsahu funkčních skupin, kyselosti, oxidačními schopnostmi a rozpustností v rozpouštědlech [12,36]. Huminové kyseliny jsou například rozpustné v zásadách a nerozpustné v kyselinách, zatímco fulvokyseliny jsou rozpustné jak v zásadách, tak v kyselinách. Fulvokyseliny mají oproti huminovým kyselinám vyšší obsah kyslíku v molekule, kyselější charakter, převahu karboxylových skupin nad fenolovými a jsou lépe rozpustné ve vodě. V přírodních vodách tvoří fulvokyseliny cca 87% huminových látek [12].

Velkou část NOM v povrchových vodách tvoří tzv. AOM (Algal Organic Matter). Jedná se o látky, které vznikají životními pochody mikroorganismů, zejména sinic a řas [36-38]. Tyto látky představují široké spektrum sloučenin jako polysacharidy, oligosacharidy, aminokyseliny, proteiny a peptidy, aminokyseliny a stopová množství řady dalších organických kyselin. Ovšem největší podíl těchto sloučenin tvoří stavební a zásobní látky, dále pak hormony, enzymy, antibiotika, ale také látky, které jsou zdrojem pachů a pachutí [37,39]. Mezi tyto látky patří rovněž toxiny, které produkují zejména sinice [40-42]. AOM se do vodního prostředí dostávají jednak metabolickou činností sinic a řas – tzv. extracelulární organické látky (EOM), ve značné míře také při jejich masivním odumírání jako tzv. intracelulární organické látky (IOM) [7].

Sezónní masový rozvoj fytoplanktonu a s ním spojené zvýšené koncentrace EOM a IOM je jedním z významných problémů při úpravě povrchové vody. Konvenční úprava vody pomocí destabilizace a agregace znečišťujících příměsí je na výskyt těchto

látek značně citlivá [43,44]. Problematiku lze v podstatě rozdělit do dvou rovin. První spočívá ve vlivu AOM na destabilizaci a agregaci ostatních ve vodě se vyskytujících znečišťujících příměsí (humínové látky, anorganické suspenze atd.). Druhý problém pak představuje vlastní účinné odstranění EOM a IOM a to zejména v případech, kdy tyto látky tvoří podstatnou část znečišťujících příměsí [7]. Důvodem k jejich účinnému odstraňování není pouze zatížení upravené vody zvýšeným obsahem organických látek, ale také skutečnost, že tyto látky mohou tvořit vedlejší produkty desinfekce vody, zejména trihalogenmetany a halogenderiváty kyseliny octové [45].



Obr. 2. Otavské rameno nádrže Orlík, červenec 2004 (zdroj: www.sinice.cz)

V minulých letech se větší pozornost upírala na studium vlivu EOM na průběh úpravy surové vody [46-49]. Sledován byl zejména vliv těchto látek na účinnost odstraňování znečišťujících koloidních sloučenin. EOM produkované sinicemi a řasami jsou tvořeny převážně sacharidy a některými proteiny [37]. Akumulace sacharidů ve vodním prostředí závisí na fotosyntetické aktivitě organismů, ale ve srovnání s celkovým obsahem AOM je jen málo závislá na jejich mortalitě [39]. V exponenciální fázi růstu je celková mortalita buněk relativně nízká a AOM jsou tvořeny převážně díky sekreci organismů. Ve stacionární fázi růstu již dochází k zvýšenému úhynu organismů a nárůst koncentrací organických látek je částečně způsoben i autolytickými procesy. Postupně se zvyšuje podíl IOM na celkové koncentraci AOM [7].

Z publikovaných prací vyplývá, že působení EOM na proces destabilizace a agregace znečišťujících příměsí se projevuje obdobnými rysy jako mají neionogenní polymery a aniontové polyelektrolyty [48-50]. Při nízkých koncentracích a při pH

v oblasti izoelektrického bodu (cca 6,2 – 6,4) mohou tyto sloučeniny zvyšovat účinnost destabilizačních a agregačních procesů tvorbou mezičásticových můstků nebo adhezí částic na svém povrchu. Při těchto podmínkách jsou molekuly EOM stočeny do klubka, mají slabý záporný náboj nebo jsou elektroneutrální, čímž dochází k jejich vazbě na hydroxo- a polyhydroxo- sloučeniny železa a hliníku. Při vyšších koncentracích a při zásaditém pH jsou ale kyselé skupiny disociovány a polymer má vlivem odpuzování těchto skupin charakter roztáhlého lineárního řetězce. Tím dochází ke zvětšování povrchové plochy polymeru a zároveň roste hustota negativního náboje. Nárůst negativního náboje na povrchu polymeru zabraňuje vzájemnému přibližování a spojování částic [48].

Dále se předpokládá, že některé látky obsažené v EOM, zejména proteiny, inhibují destabilizační proces tvorbou komplexů s vícemocnými kationty a hydratovanými ionty pomocí koordinačních vazeb [48,51], nebo tvorbou povrchových komplexních sloučenin reakcí organických makromolekul AOM s hydroxokomplexy a hydratovanými ionty. Inhibiční efekt je závislý na jejich složení, které je ovlivněno druhem organismů a jejich růstovou fází [7,48,52].

K významnému zvyšování koncentrace organických látek dochází také při masovém odumírání vodního květu, kdy se do vodního prostředí uvolňují intracelulární organické látky (IOM). Právě tyto látky představují z hlediska chemické úpravy vody značný problém. Příčinou není jen náhlé uvolnění velkého množství organických látek do vody, ale také jejich poněkud odlišné složení ve srovnání s EOM. Pro IOM, především pak u sinic je typické vysoké procentuelní zastoupení proteinů, které tvoří zhruba 40-65% [53]. Někteří autoři prokázali, že právě proteiny uvolňované při odumírání vodního květu mají vysokou afinitu k produktům hydrolýzy železitých a hlinitých solí a vytváří s těmito látkami komplexy, čímž výrazně zvyšují dávky destabilizačních činidel potřebných k jejich účinnému odstranění [51,54].

Problematika vlivu AOM na destabilizační a agregační procesy není doposud dostatečně objasněna. Pozornost je třeba věnovat jak výzkumu složení EOM a IOM, tak i detailnímu popsání vlastních mechanismů, kterými tyto látky inhibují procesy úpravy vody. Zatímco existuje řada informací o tom, jak během těchto procesů reagují přidaná destabilizační činidla s hydrofobními koloidními znečišťujícími příměsemi a byly popsány podrobné teorie o destabilizaci a agregaci těchto látek [14,20], informace o podobných procesech probíhajících u hydrofilních koloidů jsou stále nedostatečné [46-48]. Oblastí objasněnou jen velmi málo pak zůstává problematika vlivu AOM na

vlastnosti agregátů (velikost, tvar, struktura, hustota) vznikajících při úpravě vody s obsahem těchto látek.

Potencionální možnost tvorby nežádoucích vedlejších produktů desinfekce má během úpravy vody obsahující NOM na vodu pitnou zásadní význam. Při vodárenské dezinfekci pitné vody (chlorace, ozonizace) se jako chemická činidla uplatňují především látky se silným oxidačním účinkem. Cílem jejich aplikace je usmrcení nebo alespoň inaktivace ve vodě přítomných (patogenních) mikroorganismů. Desinfekční činidlo však nereaguje pouze s cílovými mikroorganismy, ale i s dalšími látkami, které jsou ve vodě přítomné. Dochází tak ke vzniku nežádoucích vedlejších produktů desinfekce (DBPs – Disinfection By-Products). Jde především o chloritany a bromičnany, které představují pro lidský organismus při dlouhodobém užívání zdravotní rizika. Většina DBPs je spjata s používáním chloru a jeho sloučenin. Mezi nejvýznamnější patří trihalogenmethany (haloformy), jejichž hlavními prekurzory jsou přirozené makromolekulární organické látky přítomné především v povrchových vodách. Jedná se hlavně o huminové látky, ale i řasy a jejich metabolické produkty, které mohou po chloraci trihalogenmethany poskytnout [8,9]. Další významné skupiny DBPs jsou haloctové kyseliny, chlorfenoly či anorganické chloraminy. Rychlost haloformové reakce je velmi pomalá, proto největší podíl koncentrace trihalogenmethanů v pitné vodě vzniká až ve vodovodní síti. Tyto sloučeniny se z vody odstraňují jen velmi obtížně, proto je v současné době věnována zvýšená pozornost procesům, kterými lze snížit obsah jejich prekurzorů na minimum. Nejčastěji se používá koagulace, adsorpce na aktivním uhlí, oxidace silnými oxidačními činidly či nanofiltrace [4,55].

4. Metodika práce

4.1 Kultivace sinic

Ke kultivaci byly použity sinice *Microcystis aeruginosa*. Inokula těchto organismů pocházejí ze Sbírký autotrofních mikroorganismů Botanického ústavu AV ČR. K vlastní kultivaci sinice *M. aeruginosa* bylo použito médium podle Zehndera (in Strub) [56]. Organismy byly pěstovány při teplotě 24 °C a světelné periodě 16 hodin světlo a 8 hodin tma. Intenzita použitého osvětlení byla 6000 lx. Celý objem kultivační aparatury byl každou půlhodinu po dobu 10 minut míchán pomocí pádlového míchadla intenzitou 60 ot./min. Růst organismů byl sledován na základě koncentrace chlorofylu a. Množství uvolněných NOM bylo stanovováno jako DOC_c (celkové DOC) a DOC_p (DOC připadající na proteiny obsažené v AOM).

4.2 Izolace a charakterizace IOM

Sinice byly od růstového media za účelem izolace vzorku IOM odděleny ve vrcholu exponenciální fáze růstu dané kultury, tj. 10. den kultivace. Buňky sinice *M. aeruginosa* byly separovány titrací přes 0,22 µm membránový filtr. Takto separované mikroorganismy byly zpětně přeneseny do kádinky s dvěma litry deionizované vody. Vzorky IOM byly připraveny destrukcí ultrazvukovou sondou (HD 3200, 20kHz, 60W). Účinnost destrukce buněk mikroorganismů byla ověřena pomocí optického mikroskopu (Optech B4T). Zbytky buněk mikroorganismů byly následně odstraněny opětovnou filtrací přes 0,22 µm membránový filtr. Získaný koncentrát IOM byl uskladněn zamražením na teplotu -18 °C.

4.3 Stanovení podílu proteinů z celkového množství AOM

Proteiny mohou tvořit podstatnou součást AOM a mít zásadní vliv na proces chemické úpravy vody, proto byl stanoven jejich podíl na celkovém množství EOM a IOM. Jednotlivé podíly proteinů na celkové koncentraci organických látek byly stanoveny jak u vzorků surové vody, tak i u zbytkových koncentrací organických látek po sklenicových testech. Proteiny byly izolovány ze směsi látek vysolením pomocí kyseliny wolframové [57]. Vysrážené proteiny byly následně odděleny od ostatních organických látek filtrací přes 0,22 µm membránový filtr.

Podíl proteinů byl stanoven pomocí rovnice:

$$\text{DOC}_P = \text{DOC}_C - \text{DOC}_{NP} \quad (20)$$

kde DOC_P je podíl DOC připadající na proteiny, DOC_C celkové DOC připadající na IOM a DOC_{NP} DOC připadající na ostatní v IOM obsažené organické látky (především polysacharidy). Srážení proteinů bylo provedeno třikrát s chybou DOC_P menší než 2%.

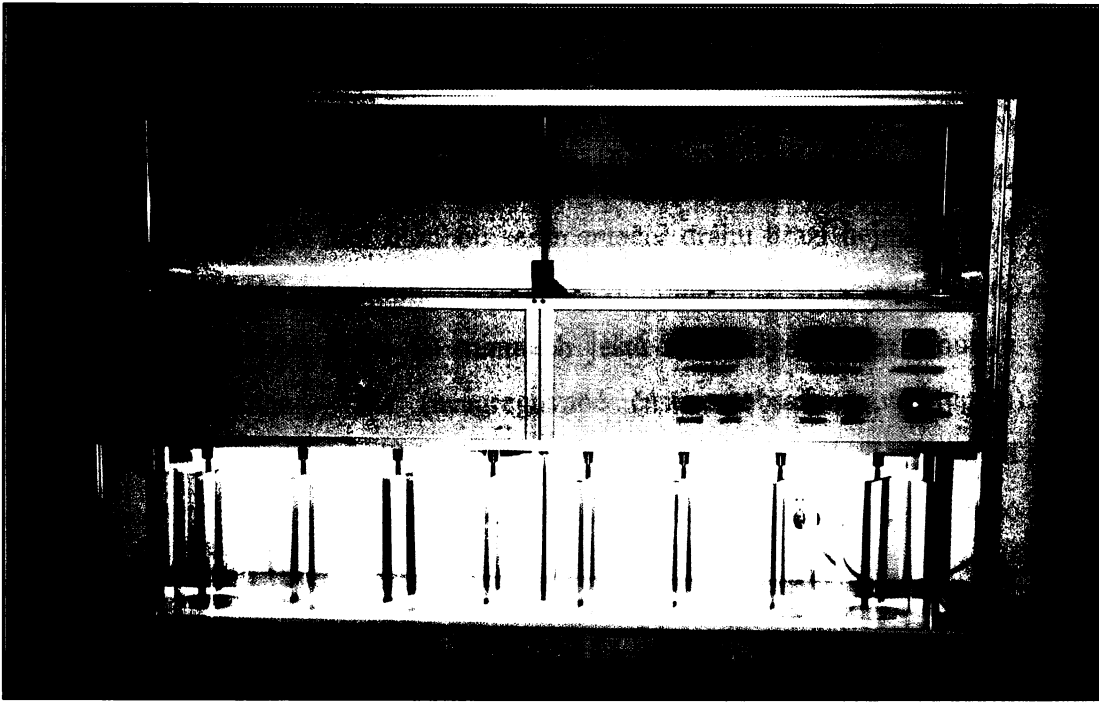
4.4 Stanovení relativní molekulové hmotnosti

Molekulová relativní hmotnost IOM byla stanovována pomocí gelové permeační chromatografie (GPC – gel permeation chromatography). Ze vzorků IOM byly pomocí dialýzy (dialyzační membrána Amersham Bioscience Corp., MH: 10 kDa) odstraněny nízkomolekulární frakce organických látek. Frakcionace vysokomolekulárních organických látek byla prováděna na instrumentálním zařízení HPLC (Agilent 1100 series, Agilent Technologies) s detektorem s diodovým polem (DAD). Separační rozsah MH instrumentálního zařízení byl 4 – 900 tis. Jako mobilní fáze byl použit fosfátový pufr (0,2 M Na_2HPO_4) o pH 7,0. Analýza dat byla provedena pomocí softwaru Agilent Technologies Chemstation. Systém byl kalibrován použitím gelových filtračních standardů (Sigma-Aldrich Co.).

4.5 Metodika laboratorních testů úpravy vody s obsahem AOM

4.5.1 Metodika sklenicových optimalizačních zkoušek

K optimalizaci podmínek úpravy vody byla použita metoda sklenicové optimalizační zkoušky prováděná pomocí míchací kolony. Sklenicové zkoušky byly prováděny ve 2 litrových sklenicích na osmimístné míchací koloně LMK 8-03 (EJP, CZ) s pádlovými míchadly. Použité míchací zařízení umožňuje plynule měnit intenzitu otáček a tím i simulovat rychlé a pomalé míchání. Pomocí sklenicové optimalizační zkoušky je možné stanovit nejen optimální dávku destabilizačního činidla, ale také optimalizovat další parametry jako pH, dávku pomocného agregačního činidla, intenzitu míchání, nebo dobu rychlého a pomalého míchání [1,14].



Obr. 3. Laboratorní míchací kolona LMK 8-03

Testy byly prováděny s použitím deionizované vody s KNK upraveným pomocí NaHCO_3 . Do takto připravené vody byly nadávkovány vzorky IOM sinice *M. aeruginosa* tak, aby jejich koncentrace v surové vodě odpovídala námi požadované hodnotě DOC. Jako destabilizační činidlo byl použit síran železitý $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Při sklenicových zkouškách byl jako homogenizační aplikován střední gradient rychlosti $\bar{G} = 400 \text{ s}^{-1}$ (doba aplikace 1 minuta) a jako agregační pak gradient $\bar{G} = 70 \text{ s}^{-1}$ (doba aplikace 15 minut). Účinnost agregace byla hodnocena pomocí stupně agregace α a testů agregace.

Stupeň agregace α je dán vztahem:

$$\alpha = \frac{C_{\text{celk.}} - C_F}{C_{\text{celk.}}} \quad (21)$$

kde $C_{\text{celk.}}$ je počáteční koncentrace monitorovaného parametru (např. konc Fe, DOC atd.), C_F koncentrace monitorovaného parametru ve fugátu.

Stupeň agregace α vyjadřuje poměr mezi agregovanou částí a celkovou koncentrací monitorovaného parametru (např. konc. Fe, DOC atd.). Nabývá hodnot od 0 do 1. Při $\alpha = 0$ k agregaci vůbec nedochází, naopak je-li $\alpha = 1$, je agregace kvantitativní.

Pomocí testů agregace lze mnohem podrobněji hodnotit charakter tvořených agregátů. Jedná se o sedimentační analýzu vzniklé suspenze na poměrně krátké dráze 40 mm, aby se zabránilo nárůstu vloček do větších agregátů vlivem vertikální ortokineticé agregace. V systému lze podle agregačního testu rozlišit čtyři typy částic [1,31]: *makročástice* – MA (40 mm dlouhou sedimentační dráhu urazí nejméně za 5 minut), *mikročástice* – MI (40 mm dlouhou sedimentační dráhu urazí v rozmezí 5 až 60 minut), *primární částice* – PR (i po 60 minutách ještě neurazily 40 mm dlouhou dráhu), *neagregované částice* – NA (neagregované částice obsažené ve fugátu). Podíl jednotlivých typů částic byl zjišťován odběrem vzorku v 5-té a 60-té minutě od začátku sedimentace a ve vzorcích byl stanoven obsah základní složky destabilizačního činidla. Jednotlivé podíly byly stanoveny podle následujících rovnic [1,31]:

$$P_{MA} = \frac{C_{celk.} - C_5}{C_{celk.}} \quad P_{MI} = \frac{C_5 - C_{60}}{C_{celk.}} \quad P_{PR} = \frac{C_{60} - C_{60F}}{C_{celk.}} \quad P_{NA} = \frac{C_{60F}}{C_{celk.}} \quad (22)$$

$$P_{MA} + P_{MI} + P_{PR} + P_{NA} = 1 \quad (23)$$

P je podíl jednotlivých částic, indexy MA jsou makročástice, MI mikročástice, PR primární částice, NA neagregovaný podíl destabilizačního činidla ; C je koncentrace základní složky destabilizačního činidla, indexy celk. celková, 5 po pěti minutách sedimentace, 60 po šedesáti minutách sedimentace, 60F ve fugátu po šedesáti minutách sedimentace.

4.6 Metodika chemických analýz

4.6.1 Měření chlorofylu

Na základě koncentrace chlorofylu a byl sledován růst organismů. Vždy 100ml vzorku bylo přefiltrováno přes GF/F filtr (Whatman). Filtr byl vysušen sáním, rozstříhán na proužky a umístěn do extrakční zkumavky, kde byl extrahován za použití 14 ml ethanolu o koncentraci 96%. Poté byl vzorek centrifugován při 4000 otáčkách po dobu 20 minut. Část centrifugátu byla přelita do 4 cm kyvety a absorbance byla změřena za použití UV/VIS spektrofotometru (Agilent Technologies) proti čistému ethanolu (96%) při 750 nm a poté při 664 nm. Koncentrace chlorofylu-a byla určena

pomocí rovnice odvozené Arvolou [58]. Měření byla provedena třikrát, s chybou do 5%. Výsledná hodnota je průměrem z těchto tří měření.

4.6.2 Stanovení DOC

K stanovení rozpuštěného organického uhlíku (DOC) byl použit TOC - V_{CPH} analyzátor firmy Shimadzu. Zařízení bylo kalibrováno pomocí hydrogen ftalátu draselného (TC standard), hydrogenuhlčitanu sodného a uhličitanu sodného (IC standard). Kalibrace přístroje byla provedena v rozsahu 0-100 mg/l příslušných standardů. Rozpuštěný organický uhlík byl stanovován jako rozdíl mezi celkovým a anorganickým uhlíkem u vzorků připravených filtrací přes 0,22 μm membránový filtr (MF, Millipore). Kontrolní stanovení byla prováděna třikrát při chybě menší než 2%. TC a IC standardy o koncentraci 10 a 50 mg/l byly použity při každém měření jako kontrolní vzorky.

4.6.3 Ostatní chemické analýzy

Rutinní chemická stanovení, tj. chemická spotřeba kyslíku manganistanem (CHSK_{Mn}), pH, kyselinová neutralizační kapacita ($\text{KNK}_{4,5}$) atd. byly stanovovány pomocí standardních analytických metod podrobně popsanych v literatuře [59]. Železo bylo stanoveno spektrofotometricky po reakci s rhodanidem. Postup stanovení je podrobně popsán v literatuře [1].

4.7 Testy reprodukovatelnosti

Pro ověření reprodukovatelnosti výsledků sklenicové optimalizační zkoušky byly testy zopakovány třikrát. Reprodukovatelnost byla hodnocena na testu zaměřeném na optimalizaci reakčních podmínek (pH a dávky destabilizačního činidla) při úpravě vody s obsahem IOM. Ověření proběhlo jak při „nízké“, tak při „vysoké“ dávce IOM. Nejprve byla provedena klasická optimalizace reakčních podmínek. Sklenicová zkouška, při které se reakční podmínky jevily jako optimální, byla poté za stejných podmínek opakována ještě dvakrát. Celkem byly tedy provedeny tři sklenicové optimalizační zkoušky za stejných podmínek a to jak při „nízké“, tak při „vysoké“ koncentraci IOM. Tyto testy byly prováděny zejména z důvodu možnosti odlišného chemického složení. Jako ukazatele pro hodnocení reprodukovatelnosti byly použity

parametry DOC-celkový rozpuštěný organický uhlík a obsah zbytkového železa-Fe. Dosažené výsledky jsou uvedeny v tab. 1 a 2. Porovnání dosažených výsledků při dílčích sklenicových optimalizačních zkouškách bylo provedeno analýzou rozptylu jednoduchého třídění (One-Way ANOVA), viz tab. 5-8. Při intervalu spolehlivosti s koeficientem 0,95 ($\alpha = 0,05$) byla testována nulová hypotéza, že střední hodnoty DOC a Fe_0 spočítané z hodnot odpovídajících jednotlivým sklenicovým optimalizačním zkouškám jsou si rovny. Nulová hypotéza nebyla zamítnuta u obou sledovaných ukazatelů (DOC, Fe) a to ani v jednom ze tří pokusů. To znamená, že nebyla zjištěna statisticky významná odchylka (na hladině spolehlivosti 95%) mezi jednotlivými sklenicovými zkouškami.

Vypočtené procentuální chyby měření sledovaných ukazatelů (DOC, Fe) ani v jednom případě nedosahují hodnot 5%. Maximální zjištěná chyba byla pro Fe a to 4,80%. U hodnot DOC chyby měření nedosahují ani hranice 2%, maximální zjištěná chyba byla 1,80%, viz tab. 3,4. Rozdíly do 5% mezi jednotlivými stanoveními lze při sklenicové optimalizační zkoušce považovat za zcela zanedbatelné [1].

Tab. 1. Reprodukovatelnost výsledků sklenicové optimalizační zkoušky
(DOC=2,99 mg/, dávka $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O=30$ mg/l)

sklenice	dávka	dávka	dávka	DOC	DOC	DOC	Fe	Fe	Fe
	$Fe_2(SO_4)_3$ [mg/l]	IOM [ml/l]	sody [ml]	[mg/l] I.	[mg/l] II.	[mg/l] III.	[mg/l] I.	[mg/l] II.	[mg/l] III.
1	30	10	0,15	2,21	2,24	2,20	5,533	5,692	5,599
2	30	10	0,30	1,93	1,95	1,92	5,065	5,125	5,134
3	30	10	0,60	1,75	1,77	1,76	3,203	3,215	3,126
4	30	10	0,90	1,09	1,08	1,07	0,770	0,762	0,780
5	30	10	1,20	1,11	1,09	1,10	0,340	0,339	0,333
6	30	10	1,90	1,96	1,95	1,94	0,010	0,010	0,010
7	30	10	2,50	2,12	2,10	2,09	0,120	0,125	0,119
8	30	10	3,10	2,40	2,41	2,38	0,284	0,292	0,286
9	30	10	3,70	2,44	2,45	2,46	0,823	0,833	0,819

DOC - rozpuštěný organický uhlík, Fe - zbytkové železo. I., II., III. – příslušná opakování pokusu

Tab. 2. Reprodukovatelnost výsledků sklenicové optimalizační zkoušky
(DOC=7,00 mg/l, dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =130 mg/l)

sklenice	dávka	dávka	dávka	DOC	DOC	DOC	Fe	Fe	Fe
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [mg/l]	IOM [ml/l]	sody [ml]	[mg/l] I.	[mg/l] II.	[mg/l] III.	[mg/l] I.	[mg/l] II.	[mg/l] III.
1	130	71	2,50	4,44	4,40	4,45	4,879	4,954	4,865
2	130	71	3,10	4,09	4,13	4,08	1,901	1,918	1,962
3	130	71	3,70	3,11	3,08	3,10	0,520	0,518	0,539
4	130	71	5,00	2,59	2,56	2,55	0,250	0,253	0,242
5	130	71	6,20	3,21	3,17	3,20	0,150	0,152	0,154
6	130	71	7,40	4,10	4,11	4,14	0,267	0,264	0,271
7	130	71	8,60	4,90	4,88	4,82	0,830	0,828	0,847
8	130	71	9,80	5,15	5,12	5,20	1,745	1,759	1,739
9	130	71	11,00	5,31	5,23	5,24	2,400	2,411	2,459

DOC - rozpuštěný organický uhlík, Fe - zbytkové železo, I., II., III. – příslušná opakování pokusu

Tab. 3. Srovnání sklenicových optimalizačních zkoušek – chyba hodnot DOC a Fe
(DOC=2,99 mg/l, dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =30 mg/l)

sklenice	Chyba DOC [%]			Chyba Fe [%]		
	I./II.	I./III.	II./III.	I./II.	I./III.	II./III.
1	1,36	0,45	1,79	2,86	1,18	1,63
2	1,04	0,52	1,54	1,18	1,36	0,18
3	1,14	0,57	0,56	0,38	2,39	2,77
4	0,92	1,83	0,93	1,04	1,30	2,36
5	1,80	0,90	0,92	0,29	2,06	1,77
6	0,51	1,02	0,51	0,00	0,00	0,00
7	0,94	1,42	0,48	4,17	0,83	4,80
8	0,42	0,83	1,24	2,89	0,78	2,06
9	0,41	0,82	0,41	1,23	0,47	1,68

I./II., I./III., II./III. – chyba stanovena mezi pokusy I., II., a III.

Tab. 4. Srovnání sklenicových optimalizačních zkoušek – chyba hodnot DOC a Fe
(DOC=7,00 mg/l, dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =130 mg/l)

sklenice	Chyba DOC [%]			Chyba Fe [%]		
	I./II.	I./III.	II./III.	I./II.	I./III.	II./III.
1	0,90	0,23	1,14	1,53	0,29	1,80
2	0,98	0,24	1,21	0,90	3,21	2,29
3	0,96	0,32	0,65	0,31	3,73	4,05
4	1,16	1,54	0,39	1,16	3,24	4,35
5	1,25	0,31	0,95	1,33	2,40	1,05
6	0,24	0,98	0,73	1,10	1,52	2,65
7	0,41	1,63	1,23	0,24	2,05	2,26
8	0,58	0,97	1,56	0,78	0,36	1,14
9	1,51	1,32	0,19	0,46	2,46	1,99

I./II., I./III., II./III. – chyba stanovena mezi pokusy I., II., a III.

Tab. 5. Analýza rozptylu jednoduchého třídění (hodnoty DOC – viz tab.1)

Výběr	Počet	Součet	Průměr	Rozptyl		
I.	9	17,01	1,89	0,249		
II.	9	17,04	1,89	0,259		
III.	9	16,92	1,88	0,252		
Zdroj variability	SS	DF	MS	Hodnota F	Hodnota P	F krit.
Mezi výběry	0,00087	2	0,00043	0,00171	0,99829	3,40283
Všechny výběry	6,07760	24	0,25323			
Celkem	6,07847	26				

I., II., III. – dílčí pokusy reprodukovatelnosti – viz tab.1.

Tab. 6. Analýza rozptylu jednoduchého třídění (hodnoty Fe – viz tab. 1)

Výběr	Počet	Součet	Průměr	Rozptyl		
I.	9	16,15	1,79	4,880		
II.	9	16,39	1,82	5,079		
III.	9	16,21	1,80	4,973		
Zdroj variability	SS	DF	MS	Hodnota F	Hodnota P	F krit.
Mezi výběry	0,00364	2	0,00182	0,00037	0,99963	3,40283
Všechny výběry	119,45080	24	4,97712			
Celkem	119,45444	26				

I., II., III. – dílčí pokusy reprodukovatelnosti – viz tab. 1.

Tab. 7. Analýza rozptylu jednoduchého třídění (hodnoty DOC – viz tab. 2)

Výběr	Počet	Součet	Průměr	Rozptyl		
I.	9	36,90	4,10	0,922		
II.	9	36,68	4,08	0,911		
III.	9	36,78	4,09	0,920		
Zdroj variability	SS	DF	MS	Hodnota F	Hodnota P	F krit.
Mezi výběry	0,00270	2	0,00135	0,00147	0,99853	3,40283
Všechny výběry	22,02622	24	0,91776			
Celkem	22,02892	26				

I., II., III. – dílčí pokusy reprodukovatelnosti – viz tab. 2.

Tab. 8. Analýza rozptylu jednoduchého třídění (hodnoty Fe – viz tab. 2)

Výběr	Počet	Součet	Průměr	Rozptyl		
I.	9	12,94	1,44	2,341		
II.	9	13,06	1,45	2,412		
III.	9	13,08	1,45	2,344		
Zdroj variability	SS	DF	MS	Hodnota F	Hodnota P	F krit.
Mezi výběry	0,00119	2	0,00060	0,00025	0,99975	3,40283
Všechny výběry	56,77255	24	2,36552			
Celkem	56,77374	26				

I., II., III. – dílčí pokusy reprodukovatelnosti – viz tab. 2.

5. Výsledky měření

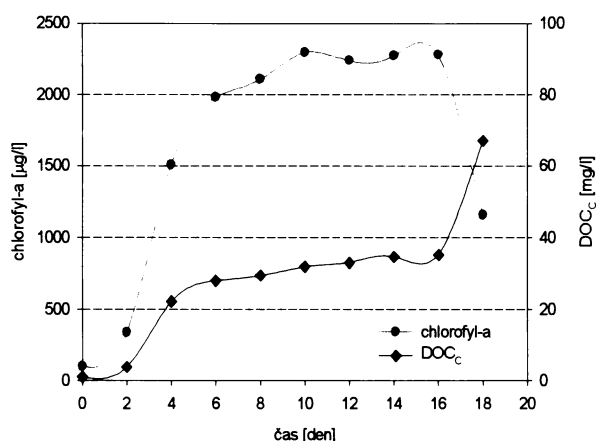
5.1 Kultivace sinic

V tab. 9 jsou uvedeny hodnoty koncentrace chlorofylu-a, DOC_C, DOC_P, DOC_{NP} během kultivace sinice *Microcystis aeruginosa*. Množství organických látek produkovaných sinicemi bylo měřeno jako celkový rozpuštěný organický uhlík (DOC_C). Množství proteinů a neproteinových látek je uvedeno jako DOC_P a DOC_{NP}. Růstová křivka sinice *M. aeruginosa* je znázorněna na obr. 4. Z křivky je patrné, že k zastavení růstu dochází za cca 8-10 dní. Do 16. dne trvá stacionární fáze a poté již výrazně převažuje odumírání buněk nad jejich tvorbou. Významné zvýšení DOC_C můžeme pozorovat do 4. dne kultivace, kdy se jeho koncentrace zvýší více než 22×. Poté jeho koncentrace mírně roste až do 16. dne, kdy se koncentrace DOC_C téměř zdvojnásobí. Z obr. 4 je zřejmé, že množství vylučovaných organických látek se mění s časem. Největší množství AOM vylučovaných mikroorganismy bylo zjištěno ve fázi poklesu.

Tab. 9. Koncentrace chlorofylu a, DOC_C, DOC_P, DOC_{NP} během kultivace *M. aeruginosa*

	<i>Microcystis aeruginosa</i>			
čas [den]	chlorofyl-a [µg/l]	DOC _C [mg/l]	DOC _P [mg/l]	DOC _{NP} [mg/l]
0	97,4	1,0	xxxxx	xxxxx
2	334,5	3,8	0,4	3,4
4	1508,2	22,2	3,2	19,0
6	1980,5	27,9	4,8	23,1
8	2106,7	29,4	6,2	23,2
10	2297,4	31,9	7,3	24,6
12	2240,1	33,0	8,2	24,8
14	2274,5	34,7	8,9	25,7
16	2280,1	35,2	10,9	24,3
18	1158,4	67,1	27,6	39,4

DOC_C – celkový rozpuštěný organický uhlík, DOC_P – množství proteinů z DOC_C, DOC_{NP} – množství neproteinových látek z DOC_C



Obr. 4. Růstová křivka a křivka koncentrace AOM sinice *M. aeruginosa*

5.2 Optimalizace reakčních podmínek při úpravě vody s obsahem IOM

V tab. 10 až 21 jsou uvedeny výsledky testů zaměřených na optimalizaci reakčních podmínek (pH a dávky destabilizačního činidla) při úpravě surové vody s „vysokým“ a „nízkým“ obsahem IOM (měřeno jako DOC) produkovaných sinicí *M. aeruginosa*. Voda byla uměle připravena tak, aby obsah IOM odpovídal v první sérii hodnotám DOC=3,00 mg/l (reálně 2,99 mg/l) a v druhé sérii pak hodnotám DOC=7,00 mg/l (reálně 7,00 mg/l). Jako destabilizační činidlo byl použit síran železitý ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Jeho dávka se pohybovala od 0,018 do 0,089 mmol/l v případě „nízké“ koncentrace IOM (tab. 10-14), v případě „vysoké“ koncentrace IOM pak od 0,053 do 0,258 mmol/l (tab. 15-21). Výsledky sklenicových zkoušek jsou uvedeny pro „nízké“ koncentrace IOM na obr. 5-14, pro „vysoké“ koncentrace IOM pak na obr. 15-28. Z průběhu křivek popisujících zbytkové koncentrace organických látek (ukazatele CHSK_{Mn} , DOC) je patrný jejich pokles zhruba k hodnotám pH=4,5, dosažení oblasti optima mezi pH=4,5-6,5 a poté opětovný nárůst jejich koncentrací. Účinnosti odstranění organických látek (ϕDOC) nejsou nijak vysoké. Při „nízkých“ koncentracích IOM se pohybují nejčastěji mezi 20-40%, nejvyšší hodnoty 63,5% bylo dosaženo při dávce 30mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Při „vysokých“ koncentracích IOM se ϕDOC pohybuje nejčastěji v rozmezí 25-45%. Nejvyšších hodnot, až 63,0%, bylo dosahováno při dávce 130 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Je vidět výrazný rozdíl mezi ukazateli DOC a CHSK_{Mn} . Při „nízkých“ koncentracích IOM dosahují hodnoty CHSK_{Mn} pouze 30-40% hodnot DOC. Při „vysokých“ koncentracích IOM se potom hodnoty CHSK_{Mn} pohybují mezi 50-70% hodnot DOC.

Při „nízkých“ koncentracích IOM se minimální zbytkové koncentrace železa pohybovaly od 0,010 do 0,083 mg/l, přičemž nejnižší koncentrace bylo dosaženo při dávce 30 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, kdy koeficient agregace α dosahoval 99,8%. Při „vysokých“ koncentracích IOM se minimální zbytkové koncentrace železa pohybovaly od 0,130 do 0,700 mg/l. Nejnižší koncentrace zbytkového železa bylo dosaženo při dávce 150 mg/l, kdy koeficient agregace α dosahoval 99,6%.

Tab. 10. Optimalizace reakčních podmínek, DOC=2,99 mg/l, dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =10 mg/l

sklenice	dávka sody [ml]	KNK _{4,5 sur.} [mmol/l]	pH [-]	KNK _{4,5 měř.} [mmol/l]	DOC [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	Fe [mg/l]	α_{Fe} [-]	φ_{DOC} [-]
surová	0,00	0,00	6,42	0,17	2,99	1,03	0,000	0,000	0,000
1	0,00	0,00	4,43	0,00	2,05	0,94	1,918	0,036	0,314
2	0,05	0,02	4,47	0,06	1,96	0,80	1,867	0,062	0,344
3	0,15	0,06	4,65	0,12	1,80	0,73	1,733	0,129	0,398
4	0,30	0,13	5,86	0,21	1,71	0,61	1,109	0,443	0,428
5	0,60	0,25	6,63	0,25	2,23	0,54	0,014	0,993	0,254
6	0,90	0,38	6,92	0,35	2,59	0,57	0,031	0,984	0,134
7	1,20	0,50	7,13	0,51	2,73	0,65	0,233	0,883	0,087
8	1,90	0,75	7,47	0,74	2,85	0,72	0,671	0,663	0,047
9	2,50	1,00	7,68	1,06	2,91	0,82	0,920	0,538	0,027

CHSK_{Mn} – chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným, DOC – rozpuštěný organický uhlík, pH – reakce vody, KNK_{4,5 sur.} – kyselinová neutralizační kapacity surové vody do pH=4,5, KNK_{4,5 měř.} – kyselinová neutralizační kapacita do pH=4,5, Fe – koncentrace železa, α_{Fe} – stupeň agregace železa, φ_{DOC} – stupeň separace DOC

Tab. 11. Optimalizace reakčních podmínek, DOC=2,99 mg/l, dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =20 mg/l

sklenice	dávka sody [ml]	KNK _{4,5 sur.} [mmol/l]	pH [-]	KNK _{4,5 měř.} [mmol/l]	DOC [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	Fe [mg/l]	α_{Fe} [-]	φ_{DOC} [-]
surová	0,00	0,00	6,42	0,17	2,99	1,03	0,000	0,000	0,000
1	0,05	0,02	4,11	0,00	2,64	0,90	3,760	0,055	0,117
2	0,15	0,06	4,21	0,00	2,39	0,76	3,067	0,230	0,201
3	0,30	0,13	4,34	0,10	2,09	0,70	1,682	0,577	0,301
4	0,60	0,25	5,24	0,19	1,85	0,58	0,550	0,862	0,381
5	0,90	0,38	6,44	0,22	1,92	0,51	0,240	0,940	0,358
6	1,20	0,50	6,73	0,33	1,97	0,51	0,070	0,982	0,341
7	1,90	0,75	7,10	0,62	2,43	0,53	0,183	0,954	0,187
8	2,50	1,00	7,31	0,85	2,64	0,65	0,320	0,920	0,117
9	3,10	1,25	7,49	1,03	2,77	0,76	0,950	0,761	0,074

CHSK_{Mn} – chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným, DOC – rozpuštěný organický uhlík, pH – reakce vody, KNK_{4,5 sur.} – kyselinová neutralizační kapacity surové vody do pH=4,5, KNK_{4,5 měř.} – kyselinová neutralizační kapacita do pH=4,5, Fe – koncentrace železa, α_{Fe} – stupeň agregace železa, φ_{DOC} – stupeň separace DOC

Tab. 12. Optimalizace reakčních podmínek, DOC=2,99 mg/l, dávka Fe₂(SO₄)₃·9H₂O=30 mg/l

sklenice	dávka sody [ml]	KNK _{4,5 sur.} [mmol/l]	pH [-]	KNK _{4,5 měř.} [mmol/l]	DOC [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	Fe [mg/l]	α _{Fe} [-]	φ _{DOC} [-]
surová	0,00	0,00	6,42	0,17	2,99	1,03	0,000	0,000	0,000
1	0,15	0,06	3,98	0,00	2,21	0,96	5,533	0,073	0,261
2	0,30	0,13	4,08	0,00	1,93	0,90	5,065	0,152	0,355
3	0,60	0,25	4,35	0,11	1,75	0,81	3,203	0,464	0,415
4	0,90	0,38	4,86	0,16	1,09	0,64	0,770	0,871	0,635
5	1,20	0,50	6,23	0,20	1,11	0,61	0,340	0,943	0,629
6	1,90	0,75	6,87	0,43	1,56	0,65	0,010	0,998	0,478
7	2,50	1,00	7,07	0,73	2,12	0,67	0,120	0,980	0,291
8	3,10	1,25	7,24	0,89	2,40	0,79	0,284	0,952	0,197
9	3,70	1,50	7,36	1,14	2,44	0,86	0,823	0,862	0,184

CHSK_{Mn} – chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným, DOC - rozpuštěný organický uhlík, pH – reakce vody, KNK_{4,5 sur.} – kyselinová neutralizační kapacity surové vody do pH=4,5, KNK_{4,5 měř.} – kyselinová neutralizační kapacita do pH=4,5, Fe – koncentrace železa, α_{Fe} – stupeň agregace železa, φ_{DOC} - stupeň separace DOC

Tab. 13. Optimalizace reakčních podmínek, DOC=2,99 mg/l, dávka Fe₂(SO₄)₃·9H₂O=40 mg/l

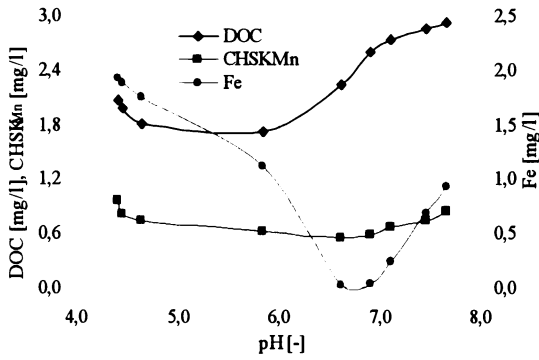
sklenice	dávka sody [ml]	KNK _{4,5 sur.} [mmol/l]	pH [-]	KNK _{4,5 měř.} [mmol/l]	DOC [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	Fe [mg/l]	α _{Fe} [-]	φ _{DOC} [-]
surová	0,00	0,00	6,42	0,17	2,99	1,03	0,000	0,000	0,000
1	0,23	0,09	3,84	0,00	2,04	0,92	6,051	0,240	0,318
2	0,45	0,19	3,91	0,00	1,84	0,88	5,630	0,293	0,385
3	0,75	0,31	4,04	0,09	1,78	0,74	4,130	0,481	0,405
4	1,10	0,44	4,30	0,14	1,49	0,62	1,342	0,831	0,502
5	1,55	0,66	5,89	0,22	1,42	0,60	0,080	0,990	0,525
6	2,30	0,90	6,45	0,42	1,71	0,64	0,213	0,973	0,428
7	2,80	1,14	6,78	0,70	2,04	0,66	0,320	0,960	0,318
8	3,40	1,32	6,95	0,84	2,31	0,71	0,381	0,952	0,227
9	4,35	1,74	7,17	1,17	2,29	0,77	0,990	0,876	0,234

CHSK_{Mn} – chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným, DOC - rozpuštěný organický uhlík, pH – reakce vody, KNK_{4,5 sur.} – kyselinová neutralizační kapacity surové vody do pH=4,5, KNK_{4,5 měř.} – kyselinová neutralizační kapacita do pH=4,5, Fe – koncentrace železa, α_{Fe} – stupeň agregace železa, φ_{DOC} - stupeň separace DOC

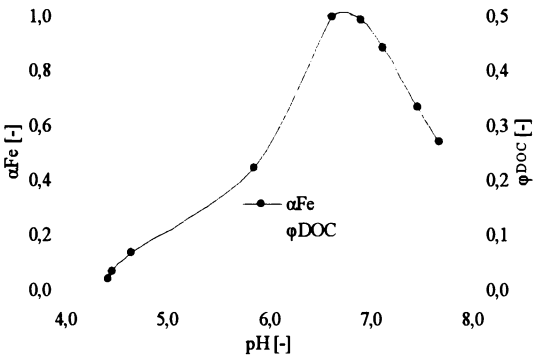
Tab. 14. Optimalizace reakčních podmínek, DOC=2,99 mg/l, dávka Fe₂(SO₄)₃·9H₂O=50 mg/l

sklenice	dávka sody [ml]	KNK _{4,5 sur.} [mmol/l]	pH [-]	KNK _{4,5 měř.} [mmol/l]	DOC [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	Fe [mg/l]	α _{Fe} [-]	φ _{DOC} [-]
surová	0,00	0,00	6,42	0,17	2,99	1,03	0,000	0,000	0,000
1	0,30	0,13	3,80	0,00	1,98	0,86	7,106	0,286	0,338
2	0,60	0,25	3,86	0,00	1,81	0,84	6,416	0,355	0,395
3	0,90	0,38	3,99	0,06	1,77	0,71	5,050	0,492	0,408
4	1,20	0,50	4,25	0,10	1,70	0,66	1,682	0,831	0,431
5	1,90	0,75	5,71	0,24	1,68	0,64	0,132	0,987	0,438
6	2,50	1,00	6,29	0,43	1,78	0,62	0,330	0,967	0,405
7	3,10	1,25	6,72	0,69	1,96	0,65	0,419	0,958	0,344
8	3,70	1,50	6,96	0,89	2,11	0,78	0,790	0,921	0,294
9	5,00	2,00	7,14	1,22	2,26	0,88	1,270	0,872	0,244

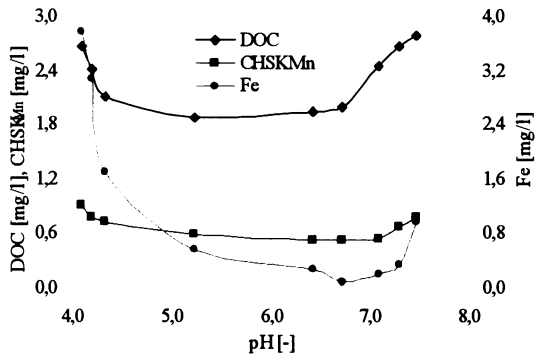
CHSK_{Mn} – chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným, DOC - rozpuštěný organický uhlík, pH – reakce vody, KNK_{4,5 sur.} – kyselinová neutralizační kapacity surové vody do pH=4,5, KNK_{4,5 měř.} – kyselinová neutralizační kapacita do pH=4,5, Fe – koncentrace železa, α_{Fe} – stupeň agregace železa, φ_{DOC} - stupeň separace DOC



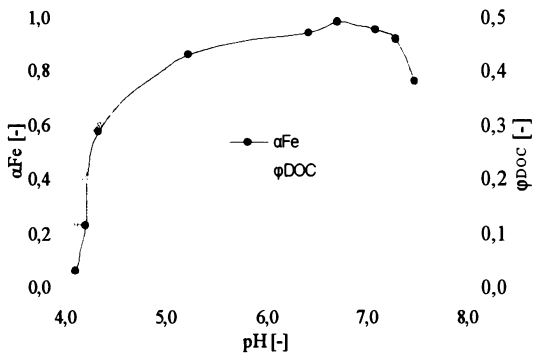
Obr. 5. Optimalizace reakčních podmínek,
 $\text{DOC}=2,99 \text{ mg/l}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}=10 \text{ mg/l}$



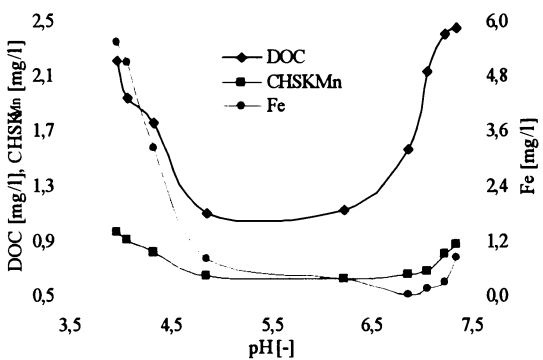
Obr. 6. Optimalizace reakčních podmínek,
 $\text{DOC}=2,99 \text{ mg/l}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}=10 \text{ mg/l}$



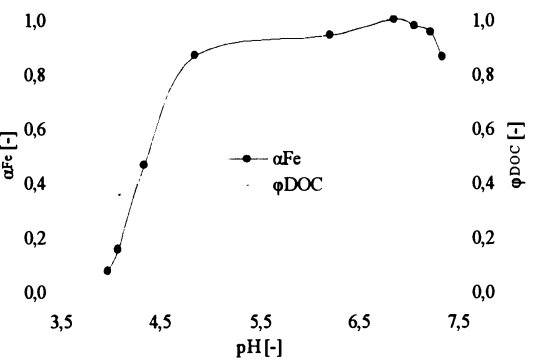
Obr. 7. Optimalizace reakčních podmínek,
 $\text{DOC}=2,99 \text{ mg/l}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}=20 \text{ mg/l}$



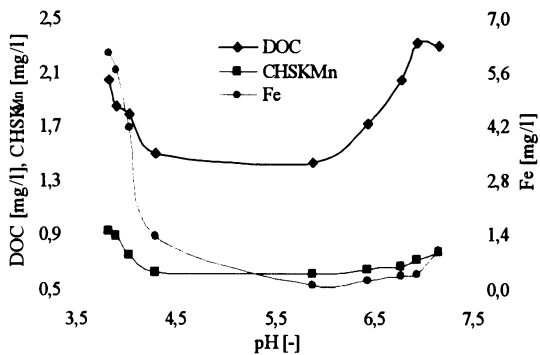
Obr. 8. Optimalizace reakčních podmínek,
 $\text{DOC}=2,99 \text{ mg/l}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}=20 \text{ mg/l}$



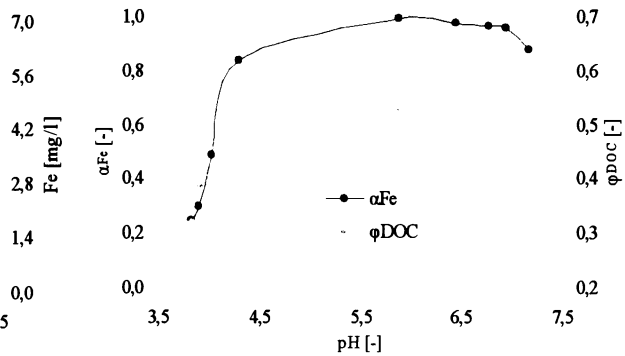
Obr. 9. Optimalizace reakčních podmínek,
 $\text{DOC}=2,99 \text{ mg/l}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}=30 \text{ mg/l}$



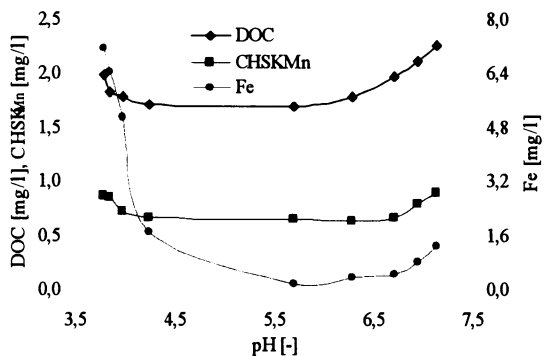
Obr. 10. Optimalizace reakčních podmínek,
 $\text{DOC}=2,99 \text{ mg/l}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}=30 \text{ mg/l}$



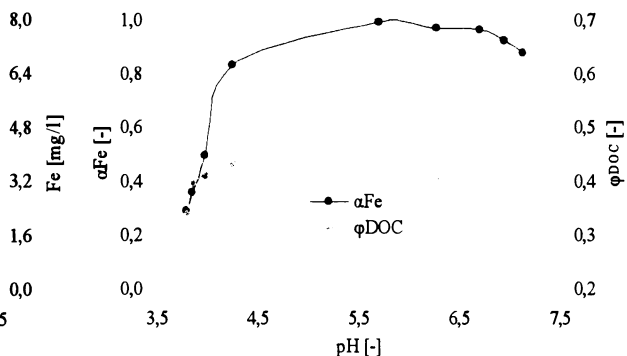
Obr. 11. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=2,99 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =40 mg/l



Obr. 12. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=2,99 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =40 mg/l



Obr. 13. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=2,99 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =50 mg/l



Obr. 14. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=2,99 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =50 mg/l

Tab. 15. Optimalizace reakčních podmínek, DOC=7,00 mg/l, dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 30 mg/l

sklenice	dávka sody [ml]	KNK _{4,5 sur.} [mmol/l]	pH [-]	KNK _{4,5 měř.} [mmol/l]	DOC [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	Fe [mg/l]	α_{Fe} [-]	Φ_{DOC} [-]
surová	0,00	0,00	6,88	0,21	7,00	4,75	0,000	0,000	0,000
1	0,15	0,06	4,07	0,00	4,42	3,95	3,838	0,357	0,369
2	0,30	0,13	4,18	0,00	4,13	2,94	2,333	0,609	0,410
3	0,60	0,25	4,51	0,12	4,11	2,87	0,890	0,851	0,413
4	1,20	0,50	6,19	0,23	4,04	2,85	0,536	0,910	0,423
5	1,90	0,75	6,74	0,47	4,08	2,94	0,860	0,856	0,417
6	2,50	1,10	7,00	0,71	4,43	3,05	1,188	0,801	0,367
7	3,10	1,25	7,10	0,99	4,56	3,23	1,599	0,732	0,349
8	3,70	1,50	7,31	1,13	5,16	3,34	2,201	0,631	0,263
9	5,00	2,00	7,46	1,65	5,30	3,66	2,700	0,548	0,243

CHSK_{Mn} – chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným, DOC – rozpuštěný organický uhlík, pH – reakce vody, KNK_{4,5 sur.} – kyselinová neutralizační kapacita surové vody do pH=4,5, KNK_{4,5 měř.} – kyselinová neutralizační kapacita do pH=4,5, Fe – koncentrace železa, α_{Fe} – stupeň agregace železa, Φ_{DOC} – stupeň separace DOC

Tab. 16. Optimalizace reakčních podmínek, DOC=7,00 mg/l, dávka Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O 50 mg/l

sklenice	dávka sody [ml]	KNK _{4,5 sur.} [mmol/l]	pH [-]	KNK _{4,5 měř.} [mmol/l]	DOC [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	Fe [mg/l]	α _{Fe} [-]	φ _{DOC} [-]
surová	0,00	0,00	6,88	0,21	7,00	4,75	0,000	0,000	0,000
1	0,30	0,13	3,83	0,00	4,37	3,74	4,416	0,556	0,376
2	0,60	0,25	3,97	0,00	4,07	2,64	2,152	0,784	0,419
3	1,20	0,50	4,45	0,11	3,97	2,46	0,752	0,924	0,433
4	1,90	0,75	6,11	0,23	3,75	2,21	0,384	0,961	0,464
5	2,50	1,00	6,49	0,46	4,03	2,30	0,700	0,930	0,424
6	3,10	1,25	6,92	0,63	4,16	2,56	0,857	0,914	0,406
7	3,70	1,50	6,95	0,91	4,28	2,78	1,517	0,847	0,389
8	5,00	2,00	6,99	1,04	4,42	2,89	2,016	0,797	0,369
9	6,20	2,50	7,27	1,71	4,66	3,43	2,490	0,750	0,334

CHSK_{Mn} – chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným. DOC - rozpuštěný organický uhlík. pH – reakce vody. KNK_{4,5 sur.} – kyselinová neutralizační kapacity surové vody do pH=4,5. KNK_{4,5 měř.} – kyselinová neutralizační kapacita do pH=4,5. Fe – koncentrace železa. α_{Fe} – stupeň agregace železa. φ_{DOC} - stupeň separace DOC

Tab. 17. Optimalizace reakčních podmínek, DOC=7,00 mg/l, dávka Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O 70 mg/l

sklenice	dávka sody [ml]	KNK _{4,5 sur.} [mmol/l]	pH [-]	KNK _{4,5 měř.} [mmol/l]	DOC [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	Fe [mg/l]	α _{Fe} [-]	φ _{DOC} [-]
surová	0,00	0,00	6,88	0,21	7,00	4,75	0,000	0,000	0,000
1	0,60	0,25	3,73	0,00	4,96	3,21	4,111	0,705	0,291
2	1,20	0,50	3,93	0,00	4,42	2,74	2,458	0,824	0,369
3	1,90	0,75	4,48	0,10	4,28	2,33	1,125	0,919	0,389
4	2,50	1,00	5,78	0,25	4,02	2,20	0,234	0,983	0,426
5	3,10	1,25	6,27	0,57	4,33	2,40	0,437	0,969	0,381
6	3,70	1,50	6,52	0,63	4,56	2,71	0,673	0,952	0,349
7	5,00	2,00	6,82	1,06	5,01	3,08	1,140	0,918	0,284
8	6,20	2,50	7,02	1,49	5,22	3,22	1,430	0,897	0,254
9	7,40	3,00	7,15	1,88	5,34	3,35	2,090	0,850	0,237

CHSK_{Mn} – chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným. DOC - rozpuštěný organický uhlík. pH – reakce vody. KNK_{4,5 sur.} – kyselinová neutralizační kapacity surové vody do pH=4,5. KNK_{4,5 měř.} – kyselinová neutralizační kapacita do pH=4,5. Fe – koncentrace železa. α_{Fe} – stupeň agregace železa. φ_{DOC} - stupeň separace DOC

Tab. 18. Optimalizace reakčních podmínek, DOC=7,00 mg/l, dávka Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O 90 mg/l

sklenice	dávka sody [ml]	KNK _{4,5 sur.} [mmol/l]	pH [-]	KNK _{4,5 měř.} [mmol/l]	DOC [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	Fe [mg/l]	α _{Fe} [-]	φ _{DOC} [-]
surová	0,00	0,00	6,88	0,21	7,00	4,75	0,000	0,000	0,000
1	1,20	0,50	3,78	0,00	4,48	3,23	4,192	0,766	0,360
2	1,90	0,75	4,01	0,00	4,30	2,66	2,524	0,859	0,386
3	2,50	1,00	4,44	0,14	3,73	2,10	1,230	0,931	0,467
4	3,10	1,25	5,55	0,22	3,42	2,08	0,385	0,979	0,511
5	3,70	1,50	6,21	0,40	4,00	2,17	0,277	0,985	0,429
6	5,00	2,00	6,62	0,81	4,11	2,37	0,301	0,983	0,413
7	6,20	2,50	6,77	1,21	4,47	2,55	1,114	0,938	0,361
8	7,40	3,00	6,93	1,62	4,52	2,74	1,620	0,910	0,354
9	8,60	3,50	7,07	2,01	4,89	2,98	2,280	0,873	0,301

CHSK_{Mn} – chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným. DOC - rozpuštěný organický uhlík. pH – reakce vody. KNK_{4,5 sur.} – kyselinová neutralizační kapacity surové vody do pH=4,5. KNK_{4,5 měř.} – kyselinová neutralizační kapacita do pH=4,5. Fe – koncentrace železa. α_{Fe} – stupeň agregace železa. φ_{DOC} - stupeň separace DOC

Tab. 19. Optimalizace reakčních podmínek, DOC=7,00 mg/l, dávka Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O 110 mg/l

sklenice	dávka sody [ml]	KNK _{4,5 sur.} [mmol/l]	pH [-]	KNK _{4,5 měř.} [mmol/l]	DOC [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	Fe [mg/l]	α _{Fe} [-]	φ _{DOC} [-]
surová	0,00	0,00	6,88	0,21	7,00	4,75	0,000	0,000	0,000
1	1,90	0,75	3,78	0,00	4,53	3,35	4,492	0,795	0,353
2	2,50	1,00	3,96	0,00	4,01	2,34	2,356	0,892	0,427
3	3,10	1,25	4,33	0,07	3,56	1,94	1,733	0,921	0,491
4	3,70	1,50	5,36	0,16	3,46	1,84	0,340	0,984	0,506
5	5,00	2,00	6,33	0,56	4,11	1,93	0,321	0,985	0,413
6	6,20	2,50	6,62	1,03	4,65	2,07	0,531	0,976	0,336
7	7,40	3,00	6,80	1,34	4,94	2,28	1,427	0,935	0,294
8	8,60	3,50	6,94	1,77	5,10	2,33	1,730	0,921	0,271
9	9,80	4,00	7,22	2,12	5,30	2,64	2,140	0,902	0,243

CHSK_{Mn} – chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným. DOC - rozpuštěný organický uhlík. pH – reakce vody. KNK_{4,5 sur.} – kyselinová neutralizační kapacity surové vody do pH=4.5. KNK_{4,5 měř.} – kyselinová neutralizační kapacita do pH=4.5. Fe – koncentrace železa. α_{Fe} – stupeň agregace železa. φ_{DOC} – stupeň separace DOC

Tab. 20. Optimalizace reakčních podmínek, DOC=7,00 mg/l, dávka Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O 130 mg/l

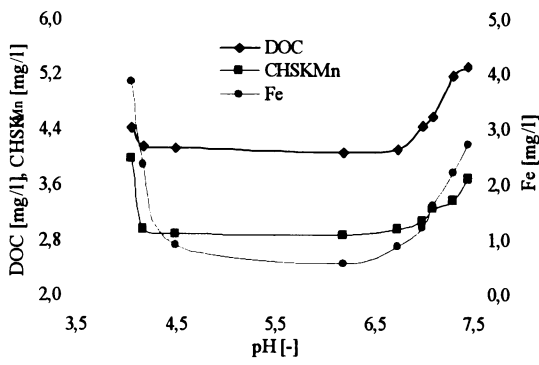
sklenice	dávka sody [ml]	KNK _{4,5 sur.} [mmol/l]	pH [-]	KNK _{4,5 měř.} [mmol/l]	DOC [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	Fe [mg/l]	α _{Fe} [-]	φ _{DOC} [-]
surová	0,00	0,00	6,88	0,21	7,00	4,75	0,000	0,000	0,000
1	2,50	1,00	3,74	0,00	4,44	3,39	4,879	0,811	0,366
2	3,10	1,25	3,94	0,00	4,09	2,83	1,901	0,927	0,416
3	3,70	1,50	4,27	0,05	3,11	2,22	0,520	0,980	0,556
4	5,00	2,00	5,95	0,33	2,59	2,04	0,250	0,990	0,630
5	6,20	2,50	6,34	0,66	3,21	2,29	0,150	0,994	0,541
6	7,40	3,00	6,58	1,11	4,10	2,36	0,267	0,990	0,414
7	8,60	3,50	6,75	1,43	4,90	2,47	0,830	0,968	0,300
8	9,80	4,00	6,86	1,92	5,15	2,62	1,745	0,933	0,264
9	11,00	4,50	7,19	2,26	5,31	2,78	2,400	0,907	0,241

CHSK_{Mn} – chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným. DOC - rozpuštěný organický uhlík. pH – reakce vody. KNK_{4,5 sur.} – kyselinová neutralizační kapacity surové vody do pH=4.5. KNK_{4,5 měř.} – kyselinová neutralizační kapacita do pH=4.5. Fe – koncentrace železa. α_{Fe} – stupeň agregace železa. φ_{DOC} – stupeň separace DOC

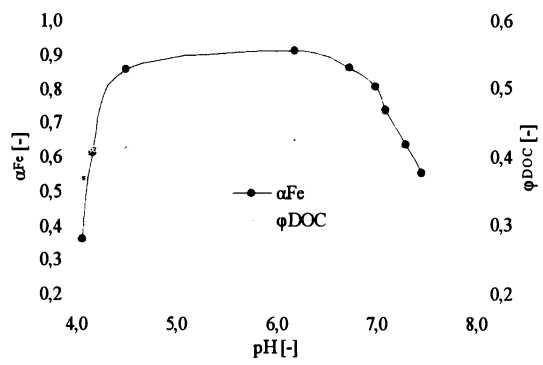
Tab. 21. Optimalizace reakčních podmínek, DOC=7,00 mg/l, dávka Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O 150 mg/l

sklenice	dávka sody [ml]	KNK _{4,5 sur.} [mmol/l]	pH [-]	KNK _{4,5 měř.} [mmol/l]	DOC [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	Fe [mg/l]	α _{Fe} [-]	φ _{DOC} [-]
surová	0,00	0,00	6,88	0,21	7,00	4,75	0,000	0,000	0,000
1	3,10	1,25	3,72	0,00	4,53	3,35	5,089	0,829	0,353
2	3,70	1,50	3,93	0,00	3,89	2,89	1,177	0,961	0,444
3	5,00	2,00	5,13	0,19	2,89	2,09	0,402	0,987	0,587
4	6,20	2,50	6,06	0,41	2,16	2,08	0,183	0,994	0,691
5	7,40	3,00	6,38	0,80	3,04	2,30	0,130	0,996	0,566
6	8,60	3,50	6,58	1,16	3,75	2,42	0,166	0,994	0,464
7	9,80	4,00	6,75	1,56	4,74	2,44	0,551	0,982	0,323
8	11,00	4,50	6,86	1,97	5,16	2,50	1,753	0,941	0,263
9	12,20	5,00	7,14	2,49	5,28	2,78	2,690	0,910	0,246

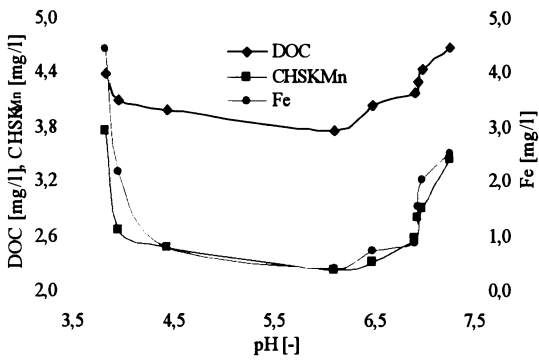
CHSK_{Mn} – chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným. DOC - rozpuštěný organický uhlík. pH – reakce vody. KNK_{4,5 sur.} – kyselinová neutralizační kapacity surové vody do pH=4.5. KNK_{4,5 měř.} – kyselinová neutralizační kapacita do pH=4.5. Fe – koncentrace železa. α_{Fe} – stupeň agregace železa. φ_{DOC} – stupeň separace DOC



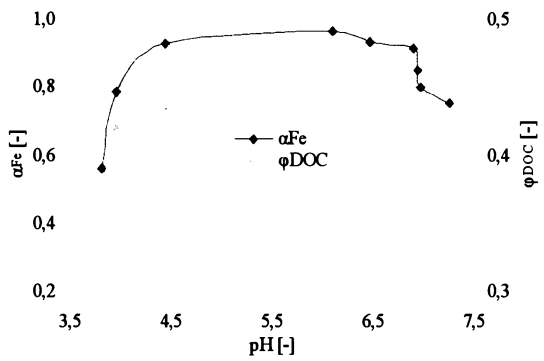
Obr. 15. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=7,00 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =30 mg/l



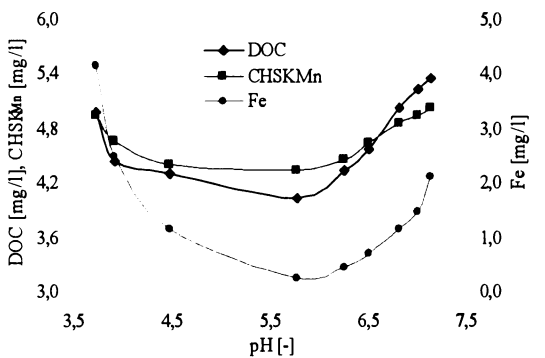
Obr. 16. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=7,00 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =30 mg/l



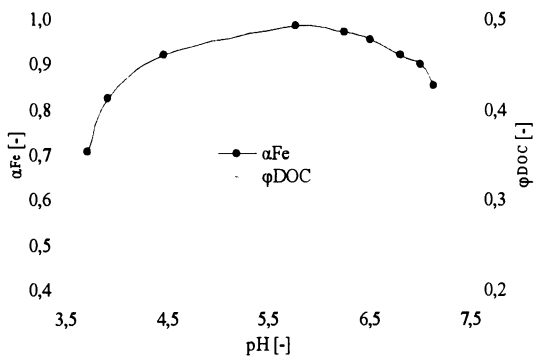
Obr. 17. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=7,00 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =50 mg/l



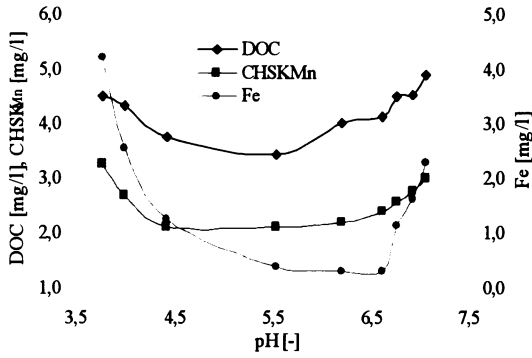
Obr. 18. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=7,00 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =50 mg/l



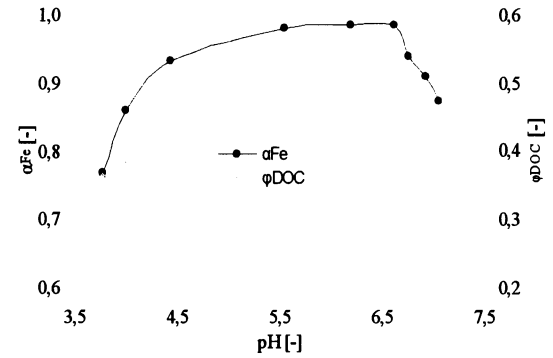
Obr. 19. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=7,00 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =70 mg/l



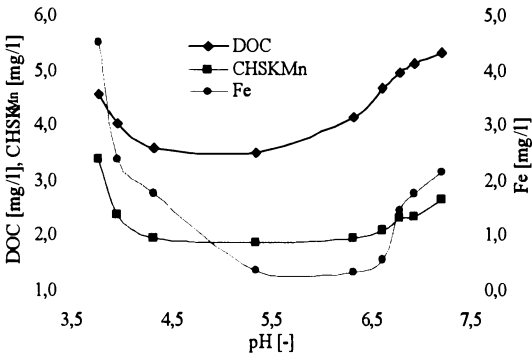
Obr. 20. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=7,00 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =70 mg/l



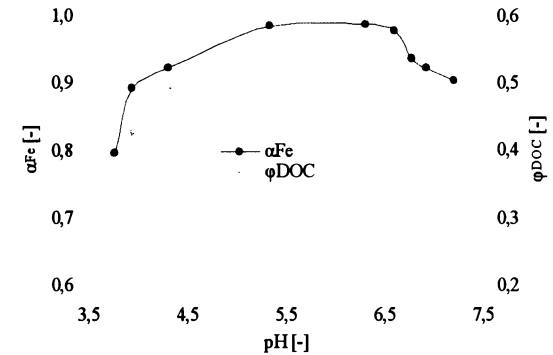
Obr. 21. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=7,00 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 90 \text{ mg/l}$



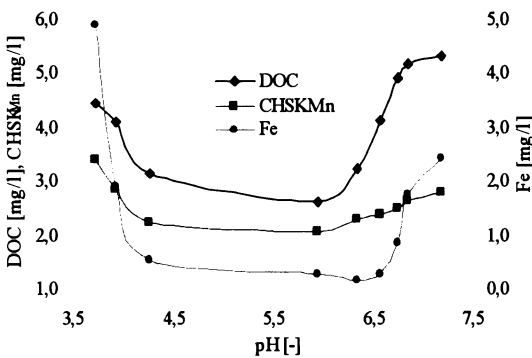
Obr. 22. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=7,00 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 90 \text{ mg/l}$



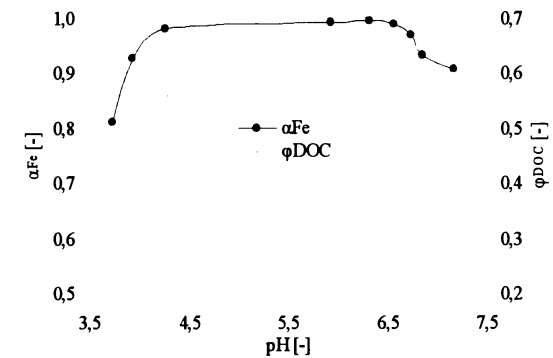
Obr. 23. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=7,00 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 110 \text{ mg/l}$



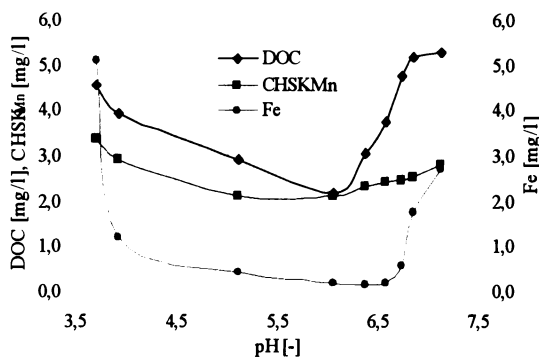
Obr. 24. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=7,00 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 110 \text{ mg/l}$



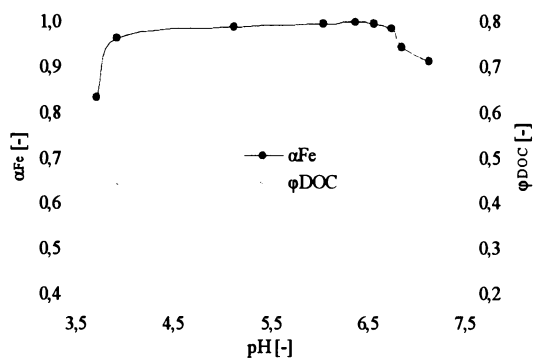
Obr. 25. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=7,00 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 130 \text{ mg/l}$



Obr. 26. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=7,00 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 130 \text{ mg/l}$



Obr. 27. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=7,00 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =150 mg/l



Obr. 28. Optimalizace reakčních podmínek,
DOC=7,00 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ =150 mg/l

5.3 Optimalizace dávky destabilizačního činidla

V tab. 22 a 23 jsou uvedeny výsledky testů zaměřených na optimalizaci dávky destabilizačního činidla při úpravě surové vody s obsahem IOM (měřeno jako DOC) produkovaných sinicí *M. aeruginosa*. Voda byla uměle připravena tak, že obsah IOM odpovídal v prvním případě hodnotě DOC=2,99 mg/l, v druhém případě pak hodnotě DOC=7,18 mg/l. Jako destabilizační činidlo byl opět použit síran železitý ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Jeho dávky v jednotlivých sklenicích se pohybovaly od 0,009 do 0,162 mmol/l v případě „nízkých“ koncentrací IOM, v případě „vysokých“ koncentrací IOM se dávky síranu železitého pohybovaly od 0,018 do 0,249 mmol/l.

Výsledky provedených sklenicových zkoušek můžeme vidět na obr. 29-34. Z průběhu křivek popisujících zbytkové koncentrace organických látek (ukazatele CHSK_{Mn} , DOC) je patrná klesající tendence jejich koncentrací, a to až do dávky 0,08 mmol/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u „nízké“ koncentrace IOM, respektive 0,125 mmol/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u „vysoké“ koncentrace IOM. Po dosažení příslušných hodnot DOC, tj. DOC=1,84 mg/l, resp. DOC=4,03 mg/l se již koncentrace organických látek výrazně nemění. Účinnost odstranění organických látek je poměrně nízká, při použití síranu železitého dosahuje zhruba 20-40% při „nízké“ koncentraci IOM, při „vysoké“ koncentraci IOM se pohybuje kolem 40% (měřeno jako ϕ_{DOC}).

Tab. 22. Optimalizace dávky destabilizačního činidla $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{DOC}=2,99 \text{ mg/l}$

sklenice	dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [mg/l]	dávka Fe [mg/l]	dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [mmol/l]	pH	$\text{KNK}_{4,5}$ [mmol/l]	Fe_0 [mg/l]	Fe_{0F} [mg/l]	Fe_5 [mg/l]	Fe_{60} [mg/l]	Fe_{60F} [mg/l]	P_{MA} [-]	P_{MI} [-]	P_{PR} [-]	P_{NEA} [-]	DOC [mg/l]	CHSK _{Mn} [mg/l]	α_{Fe} [-]	Φ_{DOC} [-]
surová	0	0,000	0,000	8,30	1,96	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,99	1,33	0,000	0,000
1	5	0,995	0,009	7,48	1,93	1,050	0,542	0,905	0,781	0,503	0,139	0,118	0,265	0,479	2,71	1,12	0,494	0,094
2	10	1,990	0,018	7,20	1,83	2,000	0,484	1,687	0,664	0,278	0,157	0,511	0,193	0,139	2,36	1,01	0,860	0,210
3	15	2,990	0,027	7,06	1,64	3,010	0,083	2,507	0,418	0,048	0,167	0,694	0,123	0,016	2,35	0,97	0,984	0,214
4	20	3,980	0,036	6,91	1,59	4,040	0,026	3,348	0,126	0,015	0,171	0,797	0,028	0,004	2,24	0,94	0,996	0,251
5	25	4,978	0,045	6,79	1,42	4,975	0,025	4,096	0,126	0,014	0,177	0,798	0,022	0,003	2,23	0,92	0,997	0,253
6	30	5,973	0,054	6,65	1,33	5,930	0,083	4,902	0,386	0,048	0,173	0,762	0,057	0,008	2,17	0,87	0,992	0,275
7	35	6,969	0,063	6,57	1,21	6,980	0,142	5,773	0,714	0,082	0,173	0,725	0,091	0,012	2,08	0,85	0,988	0,303
8	40	7,964	0,072	6,44	1,14	7,974	0,219	6,820	0,886	0,126	0,145	0,744	0,095	0,016	2,03	0,83	0,984	0,321
9	45	8,960	0,081	6,38	1,12	8,995	0,322	7,712	1,261	0,185	0,143	0,717	0,120	0,021	1,84	0,80	0,979	0,385
10	50	9,955	0,090	6,24	0,94	9,950	0,378	8,531	1,374	0,217	0,146	0,719	0,116	0,022	1,80	0,80	0,978	0,399
11	55	10,951	0,099	6,14	0,85	10,961	0,513	9,397	2,058	0,295	0,143	0,670	0,161	0,027	1,79	0,80	0,973	0,401
12	60	11,946	0,108	6,03	0,74	11,906	0,653	10,207	2,887	0,375	0,141	0,615	0,211	0,031	1,77	0,79	0,969	0,408
13	65	12,942	0,117	5,77	0,66	12,950	0,814	11,103	3,624	0,468	0,143	0,578	0,244	0,036	1,74	0,78	0,964	0,418
14	70	13,937	0,126	5,70	0,51	13,950	0,963	11,960	3,462	0,553	0,149	0,609	0,209	0,040	1,76	0,79	0,960	0,411
15	75	14,933	0,135	5,66	0,48	14,925	1,069	12,796	4,245	0,614	0,145	0,573	0,243	0,041	1,75	0,77	0,959	0,415
16	80	15,928	0,144	5,47	0,36	15,930	1,172	13,657	4,740	0,673	0,143	0,560	0,255	0,042	1,72	0,78	0,958	0,425
17	85	16,924	0,153	5,29	0,31	16,940	1,300	14,523	5,235	0,747	0,147	0,548	0,265	0,044	1,75	0,76	0,956	0,415
18	90	17,919	0,162	5,21	0,26	17,940	1,404	15,381	5,730	0,807	0,143	0,538	0,274	0,045	1,76	0,77	0,955	0,411

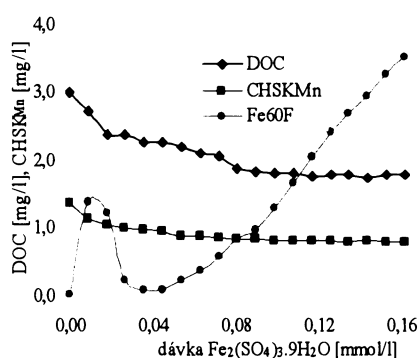
CHSK_{Mn} - chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným. DOC - rozpuštěný organický uhlík. pH - reakce vody. $\text{KNK}_{4,5}$ - kyselinná neutralizační kapacita do pH = 4,5. Fe_0 - koncentrace železa v čase t=0. Fe_{0F} - koncentrace železa v čase t=0 ve fugátu. Fe_5 - koncentrace železa po 5-ti minutách. Fe_{60} - koncentrace železa po 60-ti minutách. Fe_{60F} - koncentrace železa po 60-ti minutách ve fugátu. P_{MA} - podíl makročástic. P_{MI} - podíl mikročástic. P_{PR} - podíl primárních částic. P_{NEA} - podíl reagovaných částic. α_{Fe} - koeficient agregace Fe. Φ_{DOC} - koeficient separace DOC

Tab. 23. Optimalizace dávky destabilizačního činidla $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{DOC}=7,18 \text{ mg/l}$

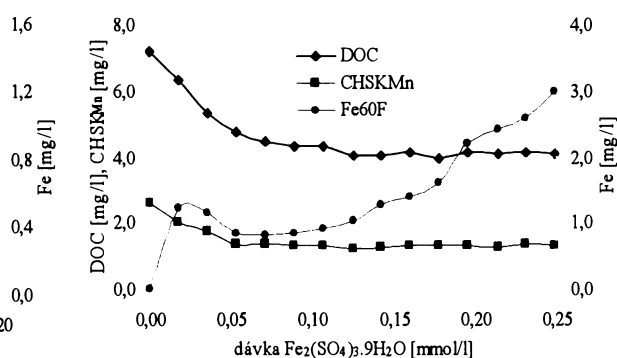
sklenice	dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [mg/l]	dávka Fe [mg/l]	dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [mmol/l]	pH	$\text{KNK}_{4,5}$ [mmol/l]	Fe_0 [mg/l]	Fe_{0F} [mg/l]	Fe_5 [mg/l]	Fe_{60} [mg/l]	Fe_{60F} [mg/l]	DOC [mg/l]	CHSK_{Mn} [mg/l]	P_{MA} [-]	P_{MI} [-]	P_{PRI} [-]	P_{NEA} [-]	α_{Fe} [-]	φ_{DOC} [-]
surová	0	0,00	0,000	8,26	1,52	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	7,18	2,57	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	10	1,99	0,018	7,56	1,45	2,974	1,499	2,562	1,352	1,231	6,33	2,02	0,139	0,407	0,041	0,414	0,247	0,118
2	20	3,98	0,036	7,23	1,20	4,942	1,204	2,999	1,342	1,157	5,30	1,71	0,393	0,335	0,037	0,234	0,697	0,262
3	30	5,97	0,053	6,99	1,08	6,586	0,920	3,321	1,405	0,836	4,73	1,36	0,496	0,291	0,086	0,127	0,846	0,341
4	40	7,96	0,071	6,82	0,95	8,628	0,896	3,605	1,407	0,807	4,45	1,36	0,582	0,255	0,070	0,094	0,887	0,380
5	50	9,95	0,089	6,68	0,80	9,944	1,020	4,341	1,538	0,836	4,29	1,31	0,563	0,282	0,071	0,084	0,897	0,403
6	60	11,94	0,107	6,47	0,60	11,714	1,078	5,805	1,783	0,920	4,31	1,28	0,504	0,343	0,074	0,079	0,910	0,400
7	70	13,93	0,125	6,33	0,47	12,987	1,231	6,226	1,872	1,023	4,03	1,20	0,521	0,335	0,065	0,079	0,912	0,439
8	80	15,92	0,142	6,09	0,31	15,009	1,331	7,191	2,516	1,273	4,04	1,24	0,521	0,311	0,083	0,085	0,916	0,437
9	90	17,91	0,160	5,78	0,22	17,826	1,510	8,405	2,946	1,389	4,12	1,28	0,528	0,306	0,087	0,078	0,916	0,426
10	100	19,90	0,178	5,43	0,15	18,184	1,826	9,553	3,836	1,605	3,91	1,27	0,475	0,314	0,123	0,088	0,908	0,455
11	110	21,89	0,196	5,03	0,09	18,805	2,378	10,886	4,530	2,195	4,11	1,30	0,421	0,338	0,124	0,117	0,891	0,428
12	120	23,88	0,214	4,89	0,06	20,025	2,818	12,521	4,869	2,408	4,08	1,25	0,375	0,382	0,123	0,120	0,882	0,432
13	130	25,87	0,231	4,73	0,06	22,152	3,025	14,304	5,196	2,582	4,14	1,32	0,354	0,411	0,118	0,117	0,883	0,423
14	140	27,86	0,249	4,59	0,03	24,820	3,211	16,463	6,824	2,990	4,09	1,30	0,337	0,388	0,154	0,120	0,885	0,430

CHSK_{Mn} - chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným, DOC - rozpuštěný organický uhlík, pH - reakce vody, $\text{KNK}_{4,5}$ - kyselinná neutralizační kapacita do $\text{pH} = 4,5$, Fe_0 - koncentrace železa v čase $t=0$, Fe_{0F} - koncentrace železa v čase $t=0$ ve fugátu, Fe_5 - koncentrace železa po 5-ti minutách, Fe_{60} - koncentrace železa po 60-ti minutách, Fe_{60F} - koncentrace železa po 60-ti minutách ve fugátu, P_{MA} - podíl makročásteč, P_{MI} - podíl mikročástic, P_{PRI} - podíl primárních částic, P_{NEA} - podíl neagregovaných částic, α_{Fe} - koeficient agregace Fe, φ_{DOC} - koeficient separace DOC

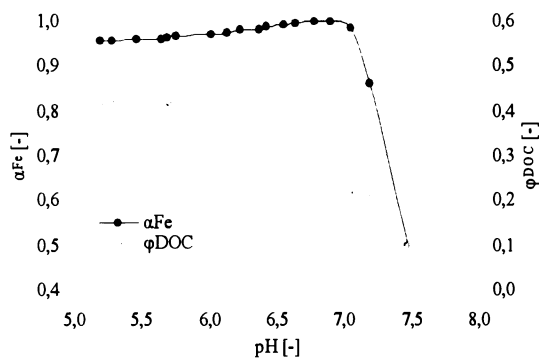
Patrný je také výrazný rozdíl mezi ukazateli DOC a CHSK. Důvodem je pravděpodobně nízká míra oxidovatelnosti některých organických látek obsažených v IOM Kubelovou metodou. Hodnoty $CHSK_{Mn}$ dosahují pouze 30 až 40% hodnot DOC (obr. 29 a 30). Křivku popisující koncentraci základní složky destabilizačního činidla, tedy železa, můžeme vidět na obr. 29 a 30. Minimální dosažená koncentrace zbytkového železa u „nízké“ koncentrace IOM byla 0,014 mg/l, což je hodnota velmi příznivá. Naopak minimální zbytková koncentrace železa u „vysoké“ dávky IOM byla 0,807 mg/l, což je koncentrace poměrně vysoká.



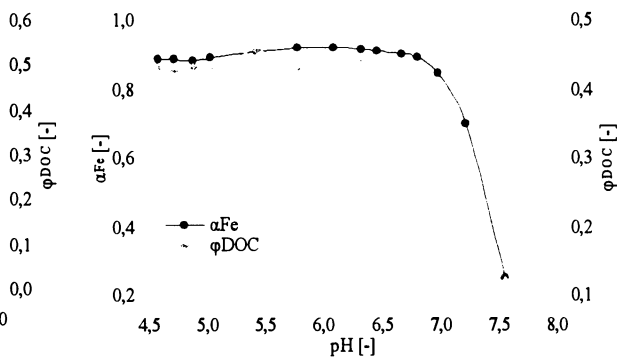
Obr. 29. Optimalizace dávky $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ - DOC=2,99 mg/l



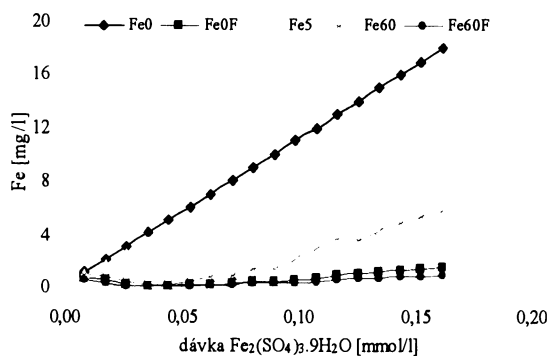
Obr. 30. Optimalizace dávky $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ - DOC=7,18 mg/l



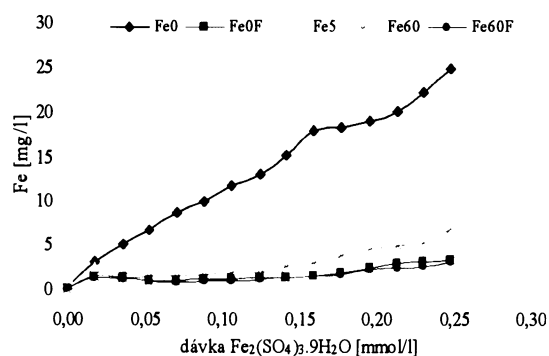
Obr. 31. Optimalizace dávky $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ - DOC=2,99 mg/l



Obr. 32. Optimalizace dávky $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ - DOC=7,18 mg/l



Obr. 33. Optimalizace dávky $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - DOC=2,99 mg/l



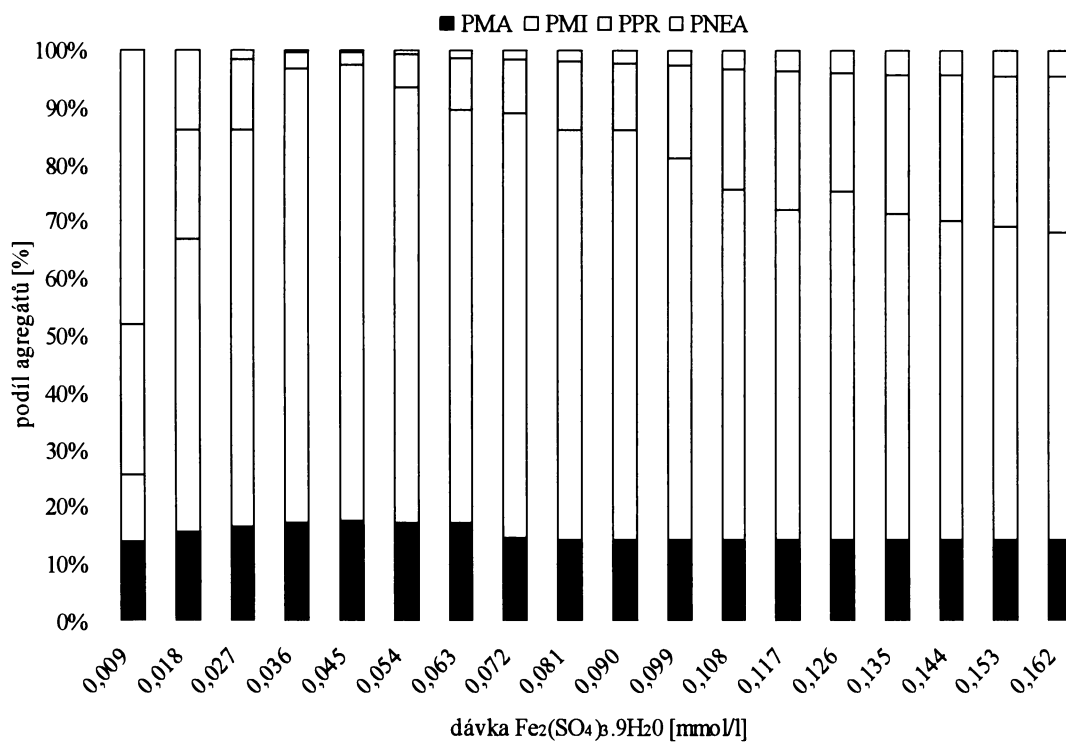
Obr. 34. Optimalizace dávky $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - DOC=7,18 mg/l

Na obr. 33,34 můžeme vidět závislost dávky destabilizačního činidla na koncentraci zbytkového železa v různých časových intervalech, vycházejících z metodiky testů agregace. Podle očekávání jsou koncentrace zbytkového železa nejvyšší v čase $t=0$, naopak nejnižších koncentrací je dosaženo v čase $t=60$ po odstředění.

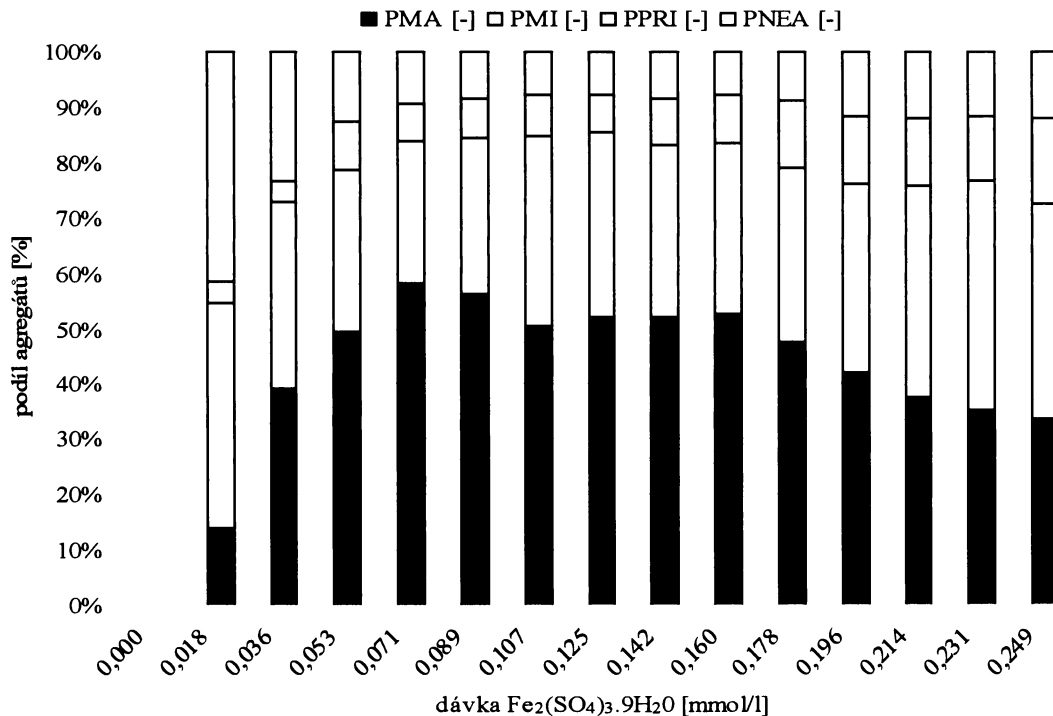
Účinnost agregace byla hodnocena koeficientem agregace a koeficientem separace, jejichž hodnoty jsou uvedeny v tab. 22 a 23. Výsledky agregačních testů jsou patrné z obr. 35,36. Při „nízké“ koncentraci IOM (obr. 35) je z provedené sedimentační analýzy na první pohled vidět vysoký podíl mikročastic, který dosahuje při dávce 0,045 mmol/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ téměř 80%. Rovněž při ostatních dávkách destabilizačního činidla dominují v systému mikročastice, které dosahují cca 50-80%. Z obr. 35 je zřejmé, že s rostoucím podílem mikročastic klesá neagregovaný podíl. Po dosažení maxima klesá množství mikročastic úměrně s dávkou destabilizačního činidla. Podíl makročastic je u všech dávek poměrně vyrovnaný, dosahuje hodnot mezi 13-18%, nejvyšší hodnoty, tj. 17,7% dosahuje, stejně jako podíl mikročastic, při dávce 0,045 mmol/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Při „vysoké“ koncentraci IOM (obr. 36) v systému dominují makročastice, jejichž podíl dosahuje při dávce 0,071 mmol/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ téměř 60%. Je patrné, že s rostoucím podílem makročastic klesá neagregovaný podíl. Po dosažení maxima klesá množství makročastic úměrně s rostoucí dávkou destabilizačního činidla. Podíl mikročastic je poměrně vyrovnaný. Na rozdíl od „nízké“ koncentrace IOM jsou v systému přítomny více neagregované částice, jejichž podíl dosahuje cca 10%.

Obr. 35. Optimalizace dávky $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – velikostní zastoupení agregátů, DOC=2,99 mg/l

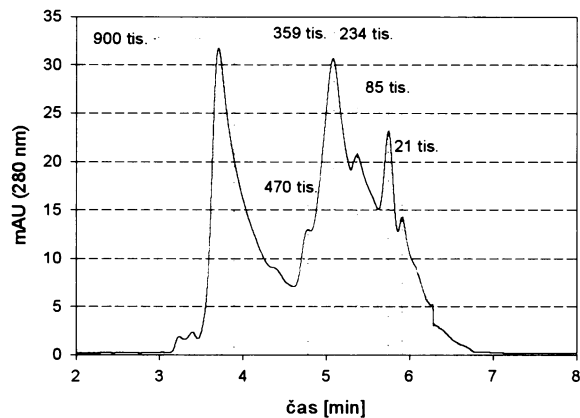


Obr. 36. Optimalizace dávky $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – velikostní zastoupení agregátů, DOC=7,18 mg/l



5.4 Podíl proteinů a neproteinových látek

Na obr. 37 je znázorněn chromatografický záznam analýzy relativních molekulových hmotností organických látek tvořících IOM. Jako součást IOM sinice *M. aeruginosa* byly zjištěny proteiny o relativních molekulových hmotnostech 21, 85, 234, 359, 470 tisíc a více než 900 tisíc. Podíl proteinů stanovených jako DOC_P z celkové koncentrace organických látek obsažených jako součást IOM dosahoval cca 59,9%.



Obr. 37. Chromatografický záznam molekulových hmotností proteinů tvořících IOM sinice *Microcystis aeruginosa*

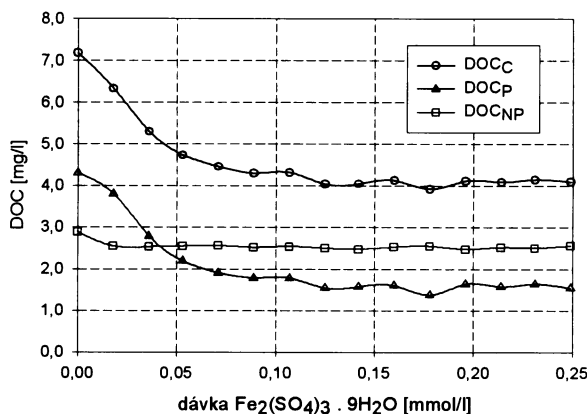
Tab. 24. Podíl proteinů a neproteinových látek na celkovém DOC

	dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [mg/l]	dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [mmol/l]	DOC_C [mg/l]	DOC_P [mg/l]	DOC_{NP} [mg/l]
1	0	0,000	7,18	4,30	2,88
2	10	0,018	6,33	3,79	2,54
3	20	0,036	5,30	2,78	2,52
4	30	0,053	4,73	2,19	2,54
5	40	0,071	4,45	1,90	2,55
6	50	0,089	4,29	1,78	2,51
7	60	0,107	4,31	1,78	2,53
8	70	0,125	4,03	1,54	2,49
9	80	0,142	4,04	1,57	2,47
10	90	0,160	4,12	1,60	2,52
11	100	0,178	3,91	1,37	2,54
12	110	0,196	4,11	1,64	2,47
13	120	0,214	4,08	1,57	2,51
14	130	0,231	4,14	1,64	2,50
15	140	0,249	4,09	1,54	2,55

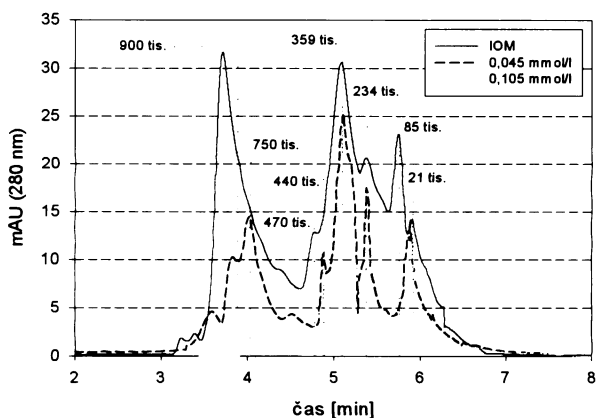
DOC_C – celkový rozpuštěný organický uhlík, DOC_P – množství proteinů z DOC_C , DOC_{NP} – množství neproteinových látek z DOC_C

Provedeme-li analýzu obsahu proteinů ve zbytkových koncentracích IOM pro jednotlivé dávky $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, zjistíme, že množství proteinů ve zbytkové koncentraci DOC postupně klesá, a to až do dávky 0,125 mmol/l, kde dosahuje cca 1,54 mg/l (38,2% z DOC_C), viz obr. 38. Naopak koncentrace neproteinových organických látek klesá pouze při nízkých dávkách destabilizačních

činidel, postupně dochází k zastavení poklesu a následné zvyšování dávek destabilizačních činidel již nevede ke snižování koncentrace DOC_{NP} . U zkoušek prováděných s železitým destabilizačním činidlem je patrný spíše plynulý pokles hodnot DOC_P , i když má při nižších dávkách poněkud strmější průběh, viz obr. 38. Provedená analýza prokázala skutečnost, že pokles koncentrací IOM při jejich úpravě je dán především odstraňováním proteinových organických látek. Účinnost odstranění DOC_P dosahuje při použití síranu železitého 68,1%. Účinnosti odstranění DOC_{NP} dosahují u železitého destabilizačního činidla pouhých 14,2%.



Obr. 38. Závislost DOC_C , DOC_P a DOC_{NP} na dávce $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



Obr. 39. Chromatografický záznam molekulových hmotností proteinů v surové vodě a po úpravě při dávkách 0,045 a 0,105 mmol/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

U zbytkových koncentrací IOM byly pro jednotlivé dávky destabilizačního činidla provedeny frakcionace proteinů pomocí HPSEC. Jako příklad je zde uvedeno srovnání identifikovaných proteinů po aplikaci dávek 0,045 mmol/l ($\text{DOC}_P = 3,94$ mg/l) a 0,105 mmol/l ($\text{DOC}_P = 2,06$ mg/l) síranu železitého, viz obr. 39. Při dávce 0,045 mmol/l je chromatografický záznam na identifikované látky bohatší, identifikovány byly proteiny o molekulové hmotnosti 21, 234, 359, 440, 750 tisíc a

okolo 900 tisíc. Při vyšší dávce použitého destabilizačního činidla se již projevil pokles koncentrace DOC_p a identifikovány byly pouze proteiny o molekulové váze 21, 234 a 359 tisíc. Naopak proteiny o větších molekulových hmotnostech již chybí zcela.

6. Diskuse

Problémem, se kterým se řada úpraven vody musí potýkat, je poměrně rychle se měnící kvalita vody v určitých obdobích. Sezónní masový rozvoj vodního květu a s ním spojené zvýšené koncentrace látek produkovaných sinicemi a řasami je jedním z významných problémů při úpravě povrchové vody [36].

Jak již bylo uvedeno v kapitole 3, AOM se do vodního prostředí dostávají jednak metabolickou činností sinic a řas jako extracelulární organické látky (EOM), ve značné míře také při jejich masivním odumírání jako intracelulární organické látky (IOM). V minulých letech se pozornost upírala zejména na studium vlivu EOM na účinnost odstraňování koloidních znečišťujících sloučenin [46-49]. EOM produkované sinicemi a řasami jsou tvořeny převážně sacharidy a některými proteiny [37]. Zatímco pro IOM, jak prokazují některé studie, je typické vysoké zastoupení proteinů, které tvoří zhruba 40-65% [53]. Právě proteiny, jak ukazují někteří autoři, uvolňované při odumírání fytoplanktonu, výrazně zvyšují dávky destabilizačních činidel potřebných k jejich účinnému odstranění [7]. Skutečnost, že proteiny uvolňované při odumírání vodního květu mají vysokou afinitu k produktům hydrolýzy železitých a hlinitých solí a vytváří s těmito látkami komplexy, čímž se významně zvyšují dávky destabilizačních činidel potřebných k jejich účinnému odstranění, rovněž potvrdili ve svých pracích i jiní autoři [7,51].

Prováděný výzkum byl zaměřen na studium vlivu IOM na proces destabilizace a agregace částic při úpravě vody s obsahem těchto látek. Cílem této práce bylo optimalizovat reakční podmínky (pH a dávku destabilizačního činidla) při úpravě surové vody s obsahem IOM produkovaných sinicí *M. aeruginosa* a popis vlivu množství a složení IOM na účinnost agregace.

Množství organických látek vylučovaných mikroorganismy podle dosažených výsledků roste s časem. Nejvíce organických látek produkují sinice během fáze poklesu. Tuto skutečnost potvrzuje i Hoyer a kol. [37,46]. Pivokonský a kol. [7] rovněž prokázali, že množství a rozmanitost organických látek roste s dobou kultivace. Podle Pivokonského AOM sinice *M. aeruginosa* obsahují velké množství vysokomolekulárních složek, což potvrzují i mé výsledky. Tvorba komplexů mezi kovy a proteiny způsobuje inhibici procesu destabilizace, jak ukazují ve své práci Bernhardt a kol. [48]. K inhibici dochází vytvořením komplexů s vícemocnými kationy (Fe^{3+} , Al^{3+}) a proteiny, které obsahují skupinu OH a COOH. Tyto komplexy brání tvorbě pozitivně

nabitých železitých a hlinitých hydroxokomplexů, které jsou nezbytné pro destabilizaci organických látek ve vodě. Tvorba komplexů se projevuje v nárůstu dávky destabilizačního činidla a poklesu účinnosti procesu destabilizace a agregace. Proteiny tvořící komplexy mohou být odstraněny pouze při obsazení všech jejich vazebných center [52]. Touto problematikou se zabývali i Bernhardt a kol. [47,48], kteří prokázali že inhibiční efekt je závislý na složení EOM, které je ovlivněno druhem organismů a jejich růstovou fází. Bernhardt a kol. dále prokázali skutečnost, že EOM inhibují destabilizační proces tvorbou komplexů s vícemocnými kationy a hydratovanými ionty pomocí koordinačních vazeb.

Laboratorní testy zaměřené na optimalizaci reakčních podmínek byly prováděny metodou sklenicové optimalizační zkoušky, jejíž postup je podrobně popsán v kapitole 4.5. Sklenicová optimalizační zkouška jednoduchým způsobem modeluje úpravu vody destabilizací a agregací znečišťujících příměsí a je možné pomocí ní stanovit nejen optimální dávku destabilizačního činidla, ale také optimalizovat další parametry jako pH, intenzitu míchání, dobu míchání atd.[14].

Při sklenicových zkouškách byla aplikována proměnlivá intenzita míchání. Jako homogenizační byl aplikován střední gradient rychlosti $\bar{G}=400\text{ s}^{-1}$ (doba aplikace 1 minuta) a jako agregační pak gradient $\bar{G}=70\text{ s}^{-1}$ (doba aplikace 15 minut). Z literatury je patrné, že vliv intenzity a doby míchání výrazně ovlivňuje morfologické vlastnosti tvořených agregátů, tedy tvar a velikost, přičemž větší měrou se projevuje vliv doby než intenzity míchání [33]. Jak dokazují někteří autoři [23,33], doba míchání $T=1\text{ min.}$ je z hlediska agregace evidentně příliš krátká, takže v systému převažují drobné agregáty. Po době $T=10\text{ min.}$ a s delší dobou míchání se velikostní spektrum dále výrazně nemění. Podle použitých gradientů rychlosti lze rozdělit míchání na pomalé a rychlé [1]. Toto dělení aplikovaných gradientů podle rychlosti je však zpochybňováno řadou autorů [27,33]. Důvodem je zejména neodlišení technologických fází ve kterých je aplikováno, tedy fáze destabilizace a agregace. Dále někteří autoři ukazují, že pomalé míchání gradienty okolo $G=20-80\text{ s}^{-1}$ po dobu 15-30 minut, nezajišťuje tvorbu vhodných agregátů z hlediska jejich separace [32,33].

Posuzován byl vliv dávek destabilizačního činidla (síran železitý) v závislosti na KNK surové vody a obsahu IOM. Účinnost agregace byla hodnocena pomocí stupně agregace a agregačních testů. K výzkumu byla použita deionizovaná voda s KNK upraveným pomocí NaHCO_3 na různé hodnoty $\text{KNK}_{4,5}$ a s různými dávkami IOM. Jak

ukazují Stumm a kol. [20], pro vytvoření dobře sedimentujících vloček je nutné určité optimální pH. Pevnost vloček slábné s rostoucím pH a dávkou koagulantu. Na hodnotě pH je navíc závislá i velikostní distribuce vloček. Stumm a kol. [20] uvádějí, že v čisté vodě se vytvoří vločky hydroxidu železitého v poměrně širokém rozmezí pH od 4 do 11, zatímco u hydroxidu hlinitého pouze v rozmezí pH 5 až 6. Účinnosti odstranění organických látek (ϕ DOC) byly poměrně nízké. Při „nízkých“ koncentracích IOM se pohybovaly nejčastěji mezi 20-40%, nejvyšší hodnoty 63,5% bylo dosaženo při dávce 30mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Při „vysokých“ koncentracích IOM se ϕ DOC pohybovaly v rozmezí 25-45%. Nejvyšších hodnot, až 63,0%, bylo dosahováno při dávce 130 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Optimální hodnoty pH se pohybovaly v rozmezí mezi pH 4,5-6,5.

Účinnost odstranění zbytkového železa běžně dosahovala hodnot přes 90%, často až 99%. Nejvyšších účinností bylo dosaženo při dávce 30 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u „nízkých“ koncentrací IOM, respektive při dávce 130 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u „vysokých“ koncentrací IOM. Nicméně koncentrace zbytkového železa zůstávaly často poměrně vysoké.

Testy agregace prokázaly u „nízké“ koncentrace IOM výrazné zastoupení mikročástic, které dosahovalo až 80%. U „vysoké“ koncentrace IOM byly zastoupeny nejvíce makročástice, jejichž podíl dosahoval téměř 60%. Na rozdíl od „nízké“ koncentrace IOM byly při „vysoké“ koncentraci IOM v systému přítomny více neagregované částice, jejichž podíl dosahoval cca 10%. Vyšší podíl makročástic při „vysoké“ koncentraci IOM je pravděpodobně dán skutečností, že působení IOM na proces destabilizace a agregace částic se projevuje obdobnými rysy, jako mají neionogenní polymery [48]. Molekuly IOM se pomocí vodíkových můstků spojují v dlouhé lineární řetězce a vzhledem k vyšším koncentracím IOM při „vysokých“ dávkách těchto látek, umožňují tvorbu větších agregátů. Zastoupení jednotlivých typů částic v systému umožňuje posoudit separovatelnost tvořené suspenze, protože různé velké vločky jsou z vody odstranitelné různými procesy [14,31].

Z výsledků je rovněž patrný výrazný rozdíl mezi ukazateli DOC a CHSK_{Mn} . Hodnoty CHSK_{Mn} dosahují pouze 30-40% hodnot DOC v případě „nízkých“ koncentrací IOM, v případě „vysokých“ koncentrací IOM pak 50-70% hodnot DOC. Při běžném hodnocení ukazatelů CHSK a obsahu organického uhlíku stejné hodnoty neznamenaají stejnou koncentraci organických látek. Hodnoty CHSK i DOC souvisí s elementárním složením organických látek, ale u hodnoty CHSK se jedná pouze o

kyslíkové ekvivalenty, u hodnoty DOC o koncentraci rozpuštěného uhlíku, ale nikoli o skutečnou koncentraci organických látek.

Vliv AOM na destabilizační a agregační procesy není doposud dostatečně objasněn. Je potřeba věnovat se jak výzkumu složení EOM a IOM, tak i detailnímu popsání vlastních mechanismů, kterými tyto látky inhibují procesy úpravy vody. Informací jak během těchto procesů reagují přidaná destabilizační činidla s hydrofobními koloidními znečišťujícími příměsemi, existuje celá řada. Rovněž byly popsány podrobné teorie o destabilizaci a agregaci těchto látek [14,20]. Informace o podobných procesech probíhajících u hydrofilních koloidů a NOM jsou však stále nedostatečné [46-48]. Další oblastí objasněnou jen velmi málo zůstává problematika vlivu AOM na vlastnosti agregátů (velikost, tvar, struktura, hustota) vznikajících při úpravě vody s obsahem těchto látek.

7. Závěr

Výsledky výzkumu lze stručně shrnout do následujících bodů:

- Množství organických látek vylučovaných sinicí *M. aeruginosa* podle dosažených výsledků roste s časem. Nejvíce organických látek produkují sinice během fáze poklesu.
- Jako součást sinice *Microcystis aeruginosa* byly prokázány proteiny o relativní molekulové hmotnosti 21, 85, 234, 395, 470 tisíc a nad 900 tisíc.
- Podíl proteinů měřený jako DOC_P představuje cca 59,9% z celkového obsahu organických látek- DOC_C .
- IOM sinice *M. aeruginosa* vykazují nízkou míru oxidovatelnosti Kubelovou metodou. Hodnoty CHSK_{Mn} dosahují jen cca 30-40% hodnot ukazatele DOC v případě „nízkých“ koncentrací IOM, v případě „vysokých“ koncentrací IOM pak cca 50-70%.
- Nejvyšších účinností odstraňování IOM bylo dosahováno při dávce 30 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u „nízkých“ koncentrací IOM, respektive při dávce 130 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u „vysokých“ koncentrací IOM.
- Celkově je účinnost odstranění IOM je poměrně nízká, dosahuje cca 20-40%.
- Nejvyšších účinností odstraňování zbytkového Fe bylo dosahováno při dávce 30 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u „nízkých“ koncentrací IOM, respektive při dávce 130 mg/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u „vysokých“ koncentrací IOM.
- Účinnost odstranění zbytkového železa dosahovala běžně hodnot nad 90%, často až 99%, nicméně zbytkové koncentrace železa v upravené vodě zůstávaly často poměrně vysoké.

- Testy agregace při „nízké“ koncentraci IOM prokázaly výrazné zastoupení mikročástic, které dosahovalo při dávce 0,045 mmol/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ téměř 80%.
- Testy agregace při „vysoké“ koncentraci IOM prokázaly výrazné zastoupení makročástic, jejichž podíl dosahoval při dávce 0,071 mmol/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ téměř 60%.
- Při použití síranu železitého jsou s vyšší účinností odstraňovány proteiny ve srovnání s ostatními organickými látkami (především polysacharidy).
- Z provedené HPLC analýzy zbytkových koncentrací IOM je patrné, že lépe jsou odstraňovány proteiny s vyšší molekulovou hmotností. Účinnost odstranění DOC_{NP} je velmi nízká.
- Odstranitelnost IOM sinice *M. aeruginosa* je dána především jejich složením, významný je podíl DOC_{C} a DOC_{NP} , ale také dávka destabilizačního činidla. Celkově je míra odstranitelnosti IOM nízká.

8. Seznam literatury

1. Mutl S. (1984): Sklenicová optimalizační zkouška. Metodická informace č.17, ML VH ČSR, Praha.
2. Her N., Amy G., Park H.R., Song M. (2004): Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling. *Water Res.*, 38, 1427-1438.
3. Kabsch-Korbutowicz M. (2005): Effect of Al coagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ultrafiltration process. *Desalination*, 185, 327-333.
4. Pitter P. (1999): *Hydrochemie*. VŠCHT, Praha.
5. Stumm W., Morgan J. J., (1996): *Aquatic Chemistry*. 3rd. ED., Wiley, New York.
6. Pivokonský M., Pivokonská L., Švec M. (2006): Vliv organických látek produkovaných sinicí *Microcystis aeruginosa* na úpravu vody. Sborník konference " Pitná voda 2006 " Tábor, 8, 153-158.
7. Pivokonský M., Klouček O., Pivokonská L. (2006): Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algogenic organic matter. *Water Res.*, 40, 3045-3052.
8. Janda V., Švecová M. (2000): Vedlejší produkty desinfekce pitné vody. *Chem. Listy* 94, 905-908.
9. Janda V. (2004): Desinfekce pitné vody a její vedlejší produkty. Sborník konference „Pitná voda 2004“, Tábor, 7, 81-88.
10. Nguyen M.L., Westerhoff P., Baker L., Hu Q., Esparza-Soto M., Sommerfeld M. (2005): Characteristics and reactivity of algae- produced dissolved organic carbon. *J. Env. Eng. – ASCE* 131 (11): 1574-1582.
11. Plummer J.D., Edzwald J.K. (2001): Effect of ozone on algae as precursors for trihalomethane and haloacetic acids production. *Env. Sci. Technol.* 35 (18): 3661-3668.
12. Tomášková L. (2004): Optimalizace úpravy huminových vod. Diplomová práce ÚŽP, PřF UK, Praha.
13. Pivokonský M. (2002): Vliv intenzity a doby míchání na morfologické vlastnosti agregátů tvořených při úpravě vody. Disertační práce ÚŽP, PřF UK, Praha.
14. Polasek P., Mutl S. (1996): Guidelines to coagulation and flocculation for surface waters, Volume 1: design principles for coagulation and flocculation systems. PPA. Marshalltown.

15. Tesařík I. a kol. (1985): Vodárenství. STNL, Praha.
16. Hunter R.J., Liss P.S. (1979): The surface charge of suspended particles in estuarine and coastal water. *Nature*, 282, 823-834.
17. Duan J., Gregory J. (2003): Coagulation by hydrolysing metal salts. *Adv. Col. Interf. Sci.*, 100-102, 475-502.
18. Verwey E.J., Overbeek J.Th.G (1948): Theory of the stability lyophobic colloids. Elsevir, Amsterdam.
19. Lyklema J. (1978): Surface chemistry of colloids in connection with Stability [in The scientific basic of flocculation edited by Ives J. K.] Sijhof and Nordhoff Int. Publishers, Alphen aan den Rijn, Netherlands, 3-36.
20. Stumm W., Morgan J.J. (1962): Chemical aspects of coagulation. *J. Am. Wtr. Wks. Ass.*, 54, 971-994.
21. Gregory J. (1978): Effects of polymers on colloid stability. In: IVES J.K. ed. (1978): The scientific basic of flocculation. Sijhof and Nordhoff Int. Publishers, Alphen aan den Rijn, Netherlands.
22. Borovičková M., Dolejš P. (2006): Chitosan- alternativní přírodní koagulant pro úpravu vod. Sborník konference " Pitná voda 2006 " Tábor, 8, 159-164.
23. Mutl S., Knesl B., Pivokonský M., Polášek P. (2001): Vliv intenzity a doby míchání na účinnost separačních procesů. Sborník konference "Pitná voda 2001", Tábor, 6, 81-86.
24. Smoluchowski M. (1917): Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Ztschr. physik. Chem.*, 92, 129-168.
25. Smoluchowski M. (1916): Drei Vortage über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. *Physikalische Zeitschrift*, 17, 557-571.
26. Ives K.J. (1978): Rate Theories (in The scientific basic of flocculation edited by Ives J.K.) Sijhof and Nordhoff Int. Publishers, Alphen aan den Rijn, Netherlands, 37-61.
27. Mutl S., Pivokonský M. (2002): Vliv míchání na účinnost separačních procesů. Sborník 18. semináře Aktuální otázky vodárenské biologie. VŠCHT Praha, 18, 48-52.
28. Camp T.R., Stein P.C. (1943): Velocity gradients and internal work in fluid motion. *J. Boston Soc. Civil Engrs.*, 30 (4), 219-237.
29. Gregory J. (1997): The density of particle aggregates. *Wat. Sci. and Tech.*, 36 (4), 1-13.

30. Hereit F., Mutl S., Vágner V. (1997): Hodnocení provozu úpraven vody. Vodní hospodářství. B, 4, 27.
31. Hereit F., Mutl S., Vágner V. (1980): Formation of separable suspension and methods of its evaluation. J. Water Suppl. Res. & Technik.-Aqua 29, 5, 95-99.
32. Pivokonska L., Pivokonsky M. (2006): The influence of agitation on aggregates formed during treatment of water with a content of humic substances. Wat. Sci. Technol. 6 (1): 211-218.
33. Mutl S., Polasek P., Pivokonsky M., Kloucek O. (2006): The influence of G and T on the course of aggregation in treatment of medium polluted water. Wat. Sci. Technol. 6 (1): 39-48.
34. Žáček L. (1991): Úprava huminových vod čířením. ZN Brázda, Praha.
35. Leenheer J.A., Croue J.P. (2003): Characterizing aquatic dissolved organic matter. Environ. Sci. Technol. 37 (1): 18A-26A.
36. Leenheer J.A. (2002): Analysis of non-humic components of dissolved organic matter. Abstr. Pap. Am. Chem. S. 223:230-Envr. Part 1.
37. Hoyer O., Lüsse B., Bernhardt H. (1985): Isolation and characterisation of extracellular organic matter (EOM) from algae. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 18, 76-90.
38. Gregor J.E., Nokes C.J., Fenton E. (1996): Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. Institute of Environmental Science and Research Limited, Christchurch, New Zealand.
39. Maksimova I.A., 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.
40. Zahradníčková H., Maršálek B., Polišínská M. (1991): HPLC and HPTLC determination of abscisic acid produced by cyanobacteria. J. Chromatogr. 555, 239-245.
41. Sivonen K., Jones G., Maršálek B. (1999): Cyanobacterial toxins.- In.: Chorus, I. et Bartram, J. (eds.), Toxic cyanobacteria in water, London, 347-367.
42. Oberholster P.J., Botha A.M., Grobbelaar J.U. (2004): Microcystis aeruginosa: source of toxic microcystins in drinking water. African Journal of Biotechnology, Vol. 3 (3): 159-168.
43. 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 Res. 33 (15), 3253-3262.

44. Dolejs P. (1993): Influence of algae and their exudates on removal of humic substances and optimal dose of coagulant. *Water Sci. Technol.* 27 (11), 123-132.
45. Siddiqui M.S., Amy G.L., Murry B.D. (1997): Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources . *Water Res.* 31 (12), 3098-3106.
46. Hoyer O., Bernhardt H., Lüsse B. (1987): The effect of ozonation on the impairment of flocculation by algogenic organic matter. *Z. Wasser- Abwasser-Forsch.*, 20, 123-131.
47. Bernhardt H., Hoyer O., Shell H., Lüsse B. (1985): Reaction mechanisms involved in the influence of algogenic organic matter on flocculation. *Z. Wasser- Abwasser- Forsch.*, 18, 18-30.
48. Bernhardt, H., Shell, H., Hoyer, O., Lüsse, B. (1991): Influence of algogenic organic substances on flocculation and filtration. *WISA.*, vol. 1, 41-57.
49. Paralkar A., Edzwald J.K. (1996): Effect of ozone on EOM and coagulation. *J. Am. Water Works Ass.* 88 (4): 143-154.
50. Wilkinson K.J., Nègre J.-C., Buffle J. (1997): Coagulation of colloidal material in surface waters: The role of natural organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology* 26, 229-243.
51. Taakara T., Sano D., Konno H., Omura T. (2004): Affinity isolation of algal organic matters able to form complex with aluminium coagulant. *Proc. IWA World Water Congress*. September 19-24, Marrakech, Morocco.
52. Lüsse B., Hoyer O., Soeder C.J. (1985): Mass cultivation of planktonic freshwater algae for the production of extracellular organic matter (EOM). *Z. Wasser- Abwasser- Forsch.* 18, 67-75.
53. Chronakis I.S. (2001): Gelation of edible blue-green algae protein isolated (*Spirulina platensis* Strain Pacifica): thermal transitions, rheological properties, and molecular forces involved. *J. Agric. Food Chem.* 49 (2): 888-898.
54. Pivokonský M., Pivokonská L., Benešová L. (2005): Charakteristika organických látek produkovaných řasami a sinicemi a jejich inhibiční vliv na proces úpravy vody. *Sborník konference: "Pitná voda"*, 7-8. říjen, Trenčianské Teplice, Slovensko, 164-171.
55. Schmidt W., Hamsch B., Petzoldt H. (1998): Classification of algogenic organic matter concerning its contribution to the bacterial regrowth potential and by-products formation. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 37 (2): 91-96.
56. Strub, R.(1961): Ernährungsphysiologische Untersuchungen an der planktonischen Blaualge *Oscillatoria rubescens* DC. –Schweiz. *Z. Hydrol.* 23: 82-198.

57. Dawson R.M.C., Elliott D.C., Elliott W.H., Jones K.M. (1986): Data for biochemical research. Oxford University Press, New York.
58. Arvola L., (1981): Spectrophotometric determination of chlorophyll-a and phaeopigments in ethanol extraction. Ann. Bot. Fenn. 18 (3), 221-227.
59. Horáková M., (2003): Analytika vody. VŠCHT, Praha.

9. Seznam použitých zkratek

- AOM* – organické látky řasového původu (Algal organic matter)
- b* – efektivní objem velké částice [m^3]
- c* - látková koncentrace [mmol.l^{-1}]
- D* – difúzní koeficient [m^2]
- DBPs* – vedlejší produkty desinfekce vody (Disinfection By-Products)
- DOC* – rozpuštěný organický uhlík [mg.l^{-1}]
- DOC_C* – celková hodnota DOC [mg.l^{-1}]
- DOC_{NP}* – podíl DOC připadající na látky neproteinového charakteru [mg.l^{-1}]
- DOC_P* – podíl DOC připadající na proteiny [mg.l^{-1}]
- d* - průměr částice [m]
- EOM* – extracelulární organické látky (extracellular organic matter)
- F* – fugát (supernatant)
- Fe₀* - koncentrace Fe v čase $t=0$ min. [mg.l^{-1}]
- Fe_{0F}* - koncentrace Fe v čase $t=0$ min. ve fugátu [mg.l^{-1}]
- Fe₅* - koncentrace Fe v čase $t=5$ min. [mg.l^{-1}]
- Fe₆₀* - koncentrace Fe v čase $t=60$ min. [mg.l^{-1}]
- Fe_{60F}* - koncentrace Fe v čase $t=60$ min. ve fugátu [mg.l^{-1}]
- G* - gradient rychlosti [s^{-1}]
- \bar{G} - střední gradient rychlosti [s^{-1}]
- g* - gravitační zrychlení – $9,80665$ [m.s^{-2}]
- HL* – huminové látky
- HPSEC* - vysokoúčinná vylučovací chromatografie (High Pressure Size Exclusion Chromatography)
- HPLC* - vysokoúčinná kapalinová chromatografie (High Performance Liquid Chromatography)
- CHSK_{Mn}* – chemická spotřeba kyslíku manganistanem draselným [mg.l^{-1}]
- I* - iontová síla roztoku [mmol.l^{-1}]
- IC* – anorganický uhlík
- IOM* – intracelulární organické látky (intracellular organic matter)
- i* - index označení částice
- j* - index označení částice
- KNK_{4,5}* – kyselinová neutralizační kapacita do pH 4,5 [mmol.l^{-1}]

K_{vdW} - van der Waalsova konstanta [-]
 k - vliv chemických faktorů = kvalita suspenze [-]
 MA - počet makročástic [-]
 MI - počet mikročástic [-]
 N - celkový počet částic [-]
 NA - počet neagregovaných částic [-]
 N_A - Avogadrova konstanta = $60,23 \cdot 10^{23}$
 N_0 - počátečný počet částic [m^{-3}]
 NOM - přírodní organické látky
 PAC - polyaluminium chlorid
 pH - reakce vody [-]
 PR - počet primárních částic [-]
 R - univerzální plynová konstanta [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]
 Ra - akční (efektivní) poloměr částice [m]
 r - poloměr částice [m]
 T - termodynamická teplota [K]
 TC - celkový uhlík
 TOC - celkový organický uhlík [mg/l]
 V - objem částic [m^3]
 V - objem kapaliny [m^3]
 V_{rel} - relativní objem [m^3]
 α - koeficient agregace [-]
 β - konstanta = 2,17 [-]
 δ - síla difúzní vrstvy iontů [-]
 ϵ - dielektrická permeabilita [$m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$]
 ϵ - koeficient účinnosti agregace [-]
 ζ - elektrokinetický (zéta) potenciál [mV]
 η - dynamická viskozita [$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$]
 μ - sedimentační rychlost [$m \cdot s^{-1}$]
 π - Ludolfovo číslo - 3.14159 [-]
 ρ_F - hustota kapaliny [$kg \cdot m^{-3}$]
 ρ_S - hustota částice [$kg \cdot m^{-3}$]
 ϕ - koeficient separace [-]
 Ψ_{CR} - kritický potenciál částice [mV]

