

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**  
**Ústav pro životní prostředí**



**Bc. Jiří Přeč**

**Vliv předoxidace manganistanem draselným na koagulaci  
neproteinových látek produkovaných řasou *Chlorella vulgaris***

**Influence of preoxidation by potassium permanganate on coagulation  
of nonproteinaceous compounds produced by alga *Chlorella vulgaris***

Diplomová práce

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

**Praha, 2018**

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci vypracoval samostatně, a že jsem všechny použité informační zdroje a literaturu uvedl v seznamu literatury. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 16. 8. 2018

.....

podpis

Děkuji především doc. RNDr. Martinu Pivokonskému, Ph.D. a Mgr. Janě Načeradské, Ph.D. za metodické vedení, odbornou pomoc, poskytnuté rady a cenné připomínky při vypracování diplomové práce, ale také dalším pracovníkům Ústavu pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i. za ochotu, pomoc a zajištění podmínek pro vznik této práce.

## Obsah:

1. Úvod.....	8
2. Literární rešerše .....	10
2. 1. Látky produkované fytoplanktonem ve zdrojích pitné vody .....	10
2. 2. Složení AOM .....	11
2. 3. Vlastnosti AOM .....	13
2. 4. Koagulace AOM .....	17
2. 5. Koagulace neproteinové složky <i>Chlorella vulgaris</i> .....	20
2. 6. Předoxidace řas a sinic .....	21
2. 7. Předoxidace AOM.....	23
2. 8. Vliv předoxidace manganistanem draselným na proteinovou složku AOM .....	25
3. Materiál a metodika .....	26
3. 1. Kultivace řasy <i>Chlorella vulgaris</i> .....	26
3. 2. Získání buněk a extrakce COM.....	26
3. 3. Separace neproteinové složky COM.....	27
3. 4. Předoxidační experimenty.....	27
3. 5. Koagulační experimenty .....	28
4. Výsledky a diskuze .....	30
4. 1. Koagulace bez předoxidace.....	30
4. 2. Předoxidační experimenty.....	35
4. 3. Koagulace s předoxidací .....	36
4. 4. Frakcionace zbytkového hliníku .....	44
4. 5. Srovnání vlivu předoxidace na koagulaci síranem hlinitým a polyaluminiumchloridem .....	45
5. Závěr .....	47
6. Seznam použité literatury .....	49

## **Abstrakt:**

Jedním z aktuálních problémů při úpravě pitné vody je přítomnost buněk fytoplanktonu a jím produkováných organických látek (AOM) v surové vodě. Populace fytoplanktonu a produkce AOM neustále narůstá se zvyšující se antropogenní eutrofizací vodních ekosystémů. Zejména AOM zhoršují účinnost technologických procesů úpravy vody a při hygienickém zabezpečení vody z nich mohou vznikat zdravotně závadné vedlejší produkty dezinfekce. Tradičním procesem úpravy vody je koagulace, která je účinná pro odstraňování buněk řas a sinic z pitné vody, ale je již méně účinná pro některé složky AOM. Obzvláště špatně odstranitelná je pak nízkomolekulární neproteinová složka AOM, která může představovat většinu organického zatížení surové vody. Ke zvýšení účinnosti koagulace buněk řas a sinic a i AOM lze využít oxidaci zařazenou před koagulaci. Cílem této práce je posouzení vlivu předoxidace manganistanem draselným na koagulaci neproteinové složky AOM řasy *Chlorella vulgaris* síranem hlinitým a polyaluminiumchloridem. Vliv předoxidace manganistanem byl zhodnocen porovnáním výsledků koagulačních experimentů s neproteinovými látkami bez předoxidace a s předoxidací pěti různými dávkami manganistanu draselného (0,025; 0,05; 0,1; 0,15 a 0,2 mg KMnO<sub>4</sub> mg<sup>-1</sup> DOC). Dávky manganistanu a čas potřebný k předoxidaci (30 minut) byly určeny na základě úbytku manganistanu a DOC při předoxidačních experimentech. Maximální účinnost odstranění neproteinových látek byla 17 % DOC po koagulaci síranem hlinitým a 22 % po koagulaci polyaluminiumchloridem v testech jak bez předoxidace tak s předoxidací. Zbytková koncentrace hliníku bez a s předoxidací byla 0,40 a 0,29 mg L<sup>-1</sup> Al po koagulaci polyaluminiumchloridem a 0,25 mg L<sup>-1</sup> Al v obou případech po koagulaci síranem hlinitým. Optimální pH pro koagulaci síranem hlinitým bylo 6,5 – 7,5 bez i s předoxidací, u polyaluminiumchloridu se rozsah pH rozšířil z 7,5 – 7,6 bez předoxidace na 7,3 – 7,6 s předoxidací. Předoxidace manganistanem draselným tak nevylepšila odstraňování neproteinových látek, ale mírně snížila koncentraci zbytkového hliníku a rozšířila rozsah optimálních hodnot pH pro koagulaci polyaluminiumchloridem.

## **Klíčová slova:**

organické látky produkováné fytoplanktonem (AOM), neproteinové látky, úprava vody, koagulace, polyaluminiumchlorid, síran hlinitý, předoxidace, manganistan draselný

## **Abstract:**

The presence of phytoplankton and its products (AOM) in source water is a current challenge in water treatment processes. The production of AOM increases with anthropogenic eutrophication of ecosystems. AOM impair the water treatment processes and may form harmful disinfection by-products. The traditional water treatment process is a coagulation, which is very efficient in removing phytoplankton cells, but this is not the case when removing some kinds of AOM. Especially its nonproteinaceous fraction with low molecular weight, which can represent majority of total organic carbon, is removed with very low efficiency. The removal of AOM by coagulation can be enhanced by preoxidation. This thesis examines the influence of preoxidation by potassium permanganate of nonproteinaceous fraction of COM of algae *Chlorella vulgaris* on its coagulation by aluminium sulphate and polyaluminiumchloride. To compare, solutions with nonproteinaceous COM were coagulated with and without preoxidation by five different doses of permanganate (0,025; 0,05; 0,1; 0,15 a 0,2 mg  $\text{KMnO}_4$   $\text{mg}^{-1}$  DOC). The doses of permanganate and time need for oxidation (30 minutes) were determined by decreased DOC and permanganate during preoxidation experiments. The maximal DOC removals achieved both with and without preoxidation were 17 % after coagulation by aluminium sulphate and 22 % by polyaluminiumchloride. The lowest Al residuals with and without preoxidation after coagulation by polyaluminiumchloride were 0.40 and 0.29  $\text{mg L}^{-1}$  Al mg and 0.25  $\text{mg L}^{-1}$  Al after coagulation by aluminium sulphate in both cases. Optimum pH for coagulation by aluminium sulphate lied in 6.5 – 7.5 both with and without preoxidation. In the case of polyaluminiumchloride, preoxidation widened optimum pH from 7.5 – 7.6 to 7.3 – 7.6. The preoxidation did not improve the coagulation of nonproteinaceous organic matter but the benefit of preoxidation was that it slightly lowered the concentrations of residual aluminium and widened optimum pH for the coagulation by polyaluminiumchloride.

## **Key words:**

algal organic matter (AOM), nonproteinaceous matter, water treatment, coagulation, polyaluminiumchloride, aluminium sulphate, preoxidation, potassium permanganate

## **Seznam zkratek:**

AOM - Algal Organic Matter

CHPI - Charged Hydrophilic

COM - Cellular Organic Matter

DBPs - Dezinfection By-Products

DOC - Dissolved Organic Carbon

EOM - Extracellular Organic Matter

HAAs - Haloacetic Acids

HPI - Hydrophilic

HPO - Hydrophobic

IC - Inorganic Carbon

IOM - Intracellular Organic Matter

MW - molecular weight

NHPI - Neutral Hydrophilic

NOM - Natural Organic Matter

PACl - Polyaluminimchlorid

PFS - Poly Ferric Sulfate

SH - Síran Hlinitý

SOM - Surface-Retained Organic Matter

TC - Total Carbon

THMs - Trihalogenmethanes

TOC - Total Organic Carbon

TPI - Transphilic

## 1. Úvod

Díky zvyšujícím se teplotám a vysoké koncentraci živin ve vodních ekosystémech je při výrobě pitné vody jedním ze stále důležitějších faktorů obsah sinic, řas a jejich produktů (AOM - Algal Organic Matter) v surové vodě (Moore a kol., 2008; Pivokonsky a kol., 2016). AOM jsou součástí přírodních organických látek (NOM – Natural Organic Matter) a v povrchových vodách se vyskytují jako důsledek primární produkce. Nicméně vlivem eutrofizace vodních ekosystémů se jejich množství zvyšuje (Codd, 2000; Palmstrom a kol., 2009). Častěji se setkáváme také s vodním květem, tedy masivním přemnožením převážně sinic a řas, kdy se především při jejich odumírání do vody uvolňuje velké množství organických látek. Ve vodě tyto látky zhoršují její kvalitu z hlediska obsahu toxinů sinic (Pearson a kol., 2016) a látek způsobujících nepříjemný zápach a chuť (Li a kol., 2012). Dále při hygienickém zabezpečení vody chlorem představují prekurzory pro vznik některých nebezpečných vedlejších produktů dezinfekce (DBPs – Disinfection By-Products) (Goslan a kol., 2017). Pravděpodobně nejdůležitějším důsledkem přítomnosti AOM ve vodě je přitom negativní vliv na technologické procesy při její úpravě. Při úpravě vody AOM snižují účinnost koagulace, způsobují zanášení membrán a snižují schopnost aktivního uhlí adsorbovat ostatní polutanty (Pivokonský a kol., 2016).

Tato práce navazuje na diplomovou práci Jana Lukeše (2017) zaměřenou na optimalizaci koagulace celulárních neproteinových látek (COM – cellular organic matter) zelené řasy *Chlorella vulgaris*. Koagulace je při úpravě vody celosvětově používána především kvůli nízkým nákladům a dlouhodobým zkušenostem s touto technologií (Matilainen a kol., 2010). Samotná koagulace může být velmi účinná při odstraňování nežádoucích látek z vody a zároveň zlepšuje účinnost případných procesů zařazených po ní (Zhang a kol., 2014). Lukeš (2017) však dosáhl nejvyšší účinnosti odstranění neproteinových látek maximálně 20 %. Neproteinová složka přitom mnohdy představuje většinu AOM (Pivokonský a kol., 2014). Pro zlepšení odstraňování organických látek je možné využít předoxidaci. Mnozí výzkumníci již dříve demonstrovali pozitivní efekt oxidačních činidel, jako jsou chlor, ozon, oxid chloričitý, železnan draselný a manganistan draselný na koagulační a filtrační procesy při odstraňování řas a jejich produktů při úpravě vody (Fitzgerald, 1966; Hoyer a kol., 1987; Sukenik a kol., 1987). Manganistan draselný bývá používán při ošetřování



eutrofní surové vody pro zabránění vzniku vedlejších produktů dezinfekce (Xie a kol., 2016). Cílem této práce je tedy navázat na předešlou diplomovou práci a posoudit vliv předoxidace manganistanem draselným na koagulaci neproteinové složky COM *Chlorella vulgaris*. Pro porovnání byla pro koagulaci použita stejná koagulační činidla jako v předešlé diplomové práci, tedy síran hlinitý a polyaluminiumchlorid.

Práce si klade následující dílčí cíle:

- 1) Optimalizovat dávku manganistanu draselného a čas potřebný pro oxidaci neproteinové složky COM *Chlorella vulgaris*.
- 2) Posoudit vliv oxidace manganistanem draselným na účinnost koagulace neproteinové složky COM *Chlorella vulgaris* pomocí koagulačních činidel síranu hlinitého a polyaluminiumchloridu.
- 3) Porovnat koagulační činidla síran hlinitý a polyaluminiumchlorid z hlediska účinnosti a podmínek koagulace neproteinové složky COM *Chlorella vulgaris* po oxidaci manganistanem.

Pro diplomovou práci byly stanoveny následující hypotézy:

- 1) Oxidace manganistanem draselným může zlepšit odstraňování neproteinových látek tím, že dojde k oxidaci některých organických látek (hlavně nízkomolekulárních, které se koagulací špatně odstraňují) na CO<sub>2</sub> a vodu.
- 2) Manganistan draselný může vylepšit odstraňování neproteinových látek koagulací tím, že oxiduje funkční skupiny, které následně mohou interagovat s koagulačními činidly.

## 2. Literární rešerše

### 2. 1. Látky produkované fytoplanktonem ve zdrojích pitné vody

Povrchové zdroje pro úpravu vody obsahují kromě jiného také tzv. přírodní organické látky (NOM – Natural Organic Matter). Ty se podle místa svého vzniku dělí na alochtonní, které se do vodního zdroje dostávají převážně v podobě huminových látek jako produkty rozkladu rostlinného opadu v okolí zdroje a na autochtonní, které vznikají primární produkcí přímo ve vodním zdroji. Charakter, distribuce a reaktivita organické hmoty v surové vodě je determinována biogeochemickými procesy odehrávajícími se v daném přírodním vodním systému a jeho povodí (Aiken a Cotsaris, 1995).

Alochtonní látky ve většině povrchových vod sice převažují (Marhaba a Pu, 2000), nicméně důležitým zdrojem autochtonních NOM v povrchových vodách jsou řasy a sinice (Goel a kol., 1995; Hoehn a kol., 1980). Koncentrace jejich buněk mohou v povrchových vodách dosáhnout až několika milionů buněk na mililitr (Dixon a kol., 2011). Kromě samotných buněk sinic a řas se ve vodě vyskytují také jejich produkty, tzv. AOM (Algal Organic Matter). Tento pojem zahrnuje buněčné organické látky (COM – Cellular Organic Matter) a extracelulární produkty sinic a řas (EOM – Extracellular Organic Matter). AOM mohou představovat dokonce větší podíl koncentrace celkového organického uhlíku (Total Organic Carbon - TOC) ve vodě, než samotné buňky (Nalewajko a Lean, 1972). COM se do vody dostávají při odumírání buněk a jejich zvýšená koncentrace v povrchových zdrojích vody tak hrozí při hromadném odumírání řas a sinic na konci vegetační sezóny, ale také vlivem vodárenských procesů, jako je například předoxidace, tzn. oxidace zařazená před koagulaci (Ma a kol., 2012b; Coral a kol., 2013). COM můžeme dále rozdělit na intracelulární látky (IOM – Intracellular Organic Matter) a látky vázané na povrchu buněk (SOM – Surface-retained Organic Matter). EOM jsou produkovány v kolísavých koncentracích v průběhu celé vegetační sezóny. Produkce a složení AOM ve vodě je závislá na sezónních změnách v druhovém složení primárních producentů, fázích jejich růstu, dostupnosti živin apod. (Myklestad, 1995; van der Westhuizen a Eloff, 1985). V průběhu roku se mění také vzájemný poměr EOM a COM, zatímco koncentrace DOC (Dissolved Organic Carbon) ve vodě může být relativně neměnná (Henderson a kol.,

2008a; Huang a kol., 2012; Leloup a kol., 2013; Pivokonský a kol., 2014). U laboratorních kultur rozlišujeme čtyři fáze růstu: lag fáze, exponenciální fáze, stacionární fáze a fáze odumírání. (Pivokonsky a kol., 2006, 2014; Baresova a kol., 2017).

Přítomnost sinic a řas v surové vodě může při její úpravě působit nemalé množství problémů. Kromě produkce metabolitů a jejich uvolňování do vody mohou samotné buňky způsobovat pomalé usazování snížením hustoty agregátů vznikajících při koagulaci, popř. agregáty narušovat vlastními pohybovými aparáty (Chow a kol., 1999; Ma a Liu, 2002). Agregáty obsahující buňky mohou způsobovat i zanášení filtrů (Cheng a Chi, 2003). AOM mohou snižovat účinnost koagulace (Takaara a kol., 2007), adsorpce na aktivním uhlí (Kopecka a kol., 2014) a způsobovat zanášení filtračních membrán (Pramanik a kol., 2015). Pokud se AOM při úpravě vody dostatečně neodstraní, snižuje se kvalita pitné vody, zvyšují se náklady na její úpravu a v neposlední řadě je také stimulován mikrobiální rozvoj ve vodovodním potrubí (Bouteleux a kol., 2005). Navíc se v upravené vodě mohou vyskytovat toxiny sinic (Sivonen, 1996), látky způsobující nepříjemný zápach a chuť (Hargesheimer a Watson, 1996) a při hygienickém zabezpečení vody chlorem mohou z AOM vznikat některé toxické a karcinogenní vedlejší produkty dezinfekce (DBPs – Disinfection By Products), jako jsou trihalometany (THMs – Trihalogenmethanes) a halogenderiváty kyseliny octové (HAAs – Haloacetic Acids) (Richardson a kol., 2007; Fang a kol., 2010).

## **2. 2. Složení AOM**

AOM zahrnují proteiny, peptidy, aminokyseliny, monosacharidy, disacharidy, oligosacharidy, polysacharidy, lipidy, mastné kyseliny, nukleové kyseliny, aminosacharidy, lipopolysacharidy, aldehydy a mnohé další organické látky (Bertocchi a kol., 1990; Myklestad, 1995; Paerl a kol., 2001; Her a kol., 2004; Nguyen a kol., 2005; Pivokonsky a kol., 2006, 2014; Huang a kol., 2007; Henderson a kol., 2008a; Markou a kol., 2012; Laurens a kol., 2014; Villacorte a kol., 2015). Mohou také obsahovat nežádoucí toxiny, z nichž se nejběžněji vyskytují hepatotoxické microcystiny a neurotoxické anatoxiny (Carmichael, 1992; Dixon a kol., 2011; Pearson a kol., 2016). Dále AOM obsahují látky negativně ovlivňující organoleptické vlastnosti vody, jako

jsou geosmin nebo 2-methylisoborneol (Paerl a kol., 2001; Huang a kol., 2007; Zhang a kol., 2010; Li a kol., 2012).

Zjednodušeně lze organické látky pocházející z řas rozdělit na proteinovou a neproteinovou složku. Obě tyto složky mají různé charakteristiky a jejich interakce s ostatními částicemi v upravované vodě se tak liší (Pivokonský a kol., 2009b, 2016). Vzájemný poměr proteinů a neproteinové složky v AOM se mění v závislosti na druhu, fázi růstu a dalších podmínkách kultivace sinic a řas. Obsah proteinů v COM může být například 60 % u sinice *Microcystis aeruginosa* (Pivokonský a kol., 2009), 53 % u *Fragilaria crotonensis* (Pivokonský a kol., 2014), 43 % u *Merismopedia tenuissima* (Baresova a kol., 2017), nebo 33% u *Chlamydomonas geitleri* (Pivokonský a kol., 2014). Proteiny jsou buď vázány na buněčné stěny a membrány organel, nebo jsou rozpuštěny v cytoplasmě (Becker, 1994; Safi a kol., 2014). Neproteinová složka, která byla pro posouzení vlivu předoxidace manganistanem draselným na koagulaci použita v této práci, však může představovat až 90 % COM řas (Myklestad, 1974). Tento podíl je však druhově specifický (Pivokonský a kol., 2009 a, b) a klesá se stářím dané kultury (Pivokonský a kol., 2014). Obsah proteinů v sušině řasy *Chlorella vulgaris* se v závislosti na stáří kultury může pohybovat v rozmezí 4 – 40 % (Becker, 1994; Laurens a kol., 2014; Safi a kol., 2014; Yeh a Chang, 2012). Lukeš (2017) ve své diplomové práci stanovil podíl neproteinové složky COM *Chlorella vulgaris* ve stacionární fázi růstu na 91 % DOC.

Dominantní složkou neproteinové frakce COM bývají sacharidy, jako jsou arabinosy, fruktosy, glukosy, mannosy, ramnosy, ribosy a xylosy (Bertocchi a kol., 1990; Myklestad, 1995; Nicolaus a kol., 1999; Huang a kol., 2007; Markou a kol., 2012). Dále může obsahovat například kyseliny uronové, aminosacharidy (Bertocchi a kol., 1990; Nicolaus a kol., 1999) a polysacharidy (Myklestad, 1995). Některé polysacharidy jsou druhově specifické, jako například glykogen v sinicích, nebo škrob v zelených a červených řasách (Markou a kol., 2012). Množství sacharidů v buňkách zelených řas je závislé na podmínkách kultivace. U *Chlorella vulgaris* to bývá 20-40 % sušiny (Becker, 2004; Sui a kol., 2012; Van Wychen a kol., 2017). Lukeš (2017) ve své diplomové práci tento podíl stanovil na 25 % DOC neproteinové složky COM *Chlorella vulgaris* ve stacionární fázi růstu. V neproteinové složce jsou dále přítomny lipidy, nukleové kyseliny a řada nízkomolekulárních látek, jako jsou aldehydy, uhlovodíky,

aminy, glykolové kyseliny a aminokyseliny (Pivokonsky a kol., 2016). Nicméně je třeba říci, že lipidy vzhledem ke své malé rozpustnosti ve vodě, mezi rozpuštěné COM prakticky nepřecházejí (Becker, 1994).

### 2. 3. Vlastnosti AOM

Vlastnostmi AOM, které hrají roli při odstraňování těchto látek z vody koagulací, jsou především povrchový náboj, afinita k vodě a molekulová hmotnost.

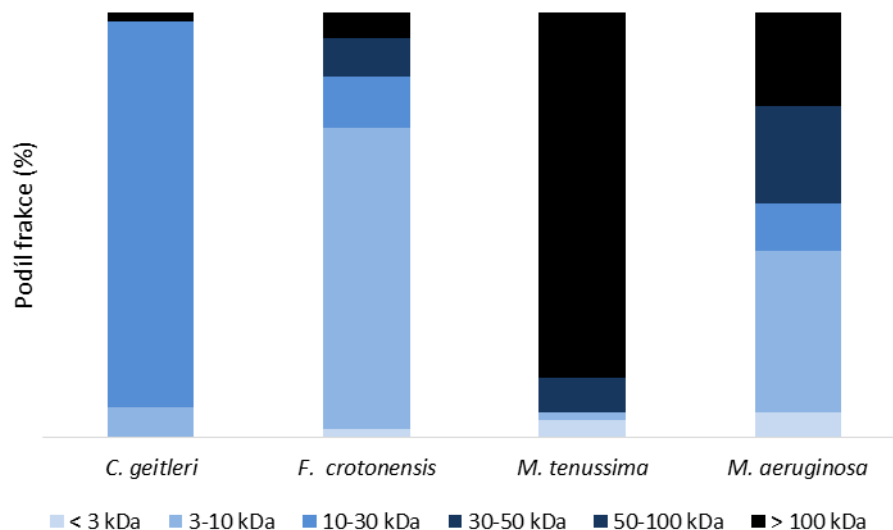
Velikost a polarita povrchového náboje je důležitou charakteristikou, neboť ovlivňuje interakce částic při úpravě vody. Jedním z hlavních mechanismů odstranění AOM při koagulaci je totiž nábojová neutralizace. Povrchový náboj ale určuje také odstranitelnost AOM adsorpcí na různých sorbentech, včetně aktivního uhlí, a membránovou filtrací (Pivokonský a kol., 2016). Velikost a polarita povrchového náboje AOM je závislá na přítomnosti funkčních skupin v molekulách AOM, které mohou přijímat, nebo odštěpovat protony v závislosti na aktuální hodnotě pH upravované vody (Creighton, 1993). AOM nese jako celek v širokém rozsahu pH negativní náboj a stejně jako u ostatních charakteristik, je velikost záporného náboje závislá na druhu konkrétních sinic nebo řas a v jaké fázi růstu se nacházejí (Henderson a kol., 2008a). Nicméně, Henderson a kol. (2008a) naměřili záporný zeta potenciál odpovídající celkovému zápornému náboji u AOM několika druhů řas v rozmezí hodnot pH 2 – 10.

Proteinová složka AOM je amfoterního charakteru a obsahuje kyselé i bazické funkční skupiny, jako jsou  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-SH$ ,  $-NH_3^+$  a  $=NH_2^+$  skupiny (Creighton, 1993). Náboj proteinových látek je charakterizován izoelektrickým bodem, což je taková hodnota pH roztoku, v němž se amfion (protein) nepohybuje v elektrickém poli, tzn. jeho celkový náboj je při tomto pH nulový. Například Pivokonský a kol. (2012) stanovili izoelektrické body (pI) COM peptidů a proteinů sinice *Microcystis aeruginosa* v rozmezí 4,8 – 8,1. Při hodnotách pH nižších, než 4,8 a vyšších, než 8,1 tedy nesly všechny peptidy nebo proteiny kladný, resp. záporný náboj. Povrchový náboj neproteinové složky je určený především přítomností karboxylových ( $-COOH$ ) skupin uronových kyselin polysacharidů (Hoyer a kol., 1985). Neproteinová složka je tedy záporně nabitá v širokém rozsahu hodnot pH. Vzhledem k nižšímu obsahu ionizovatelných funkčních skupin je však velikost jejich povrchového náboje menší

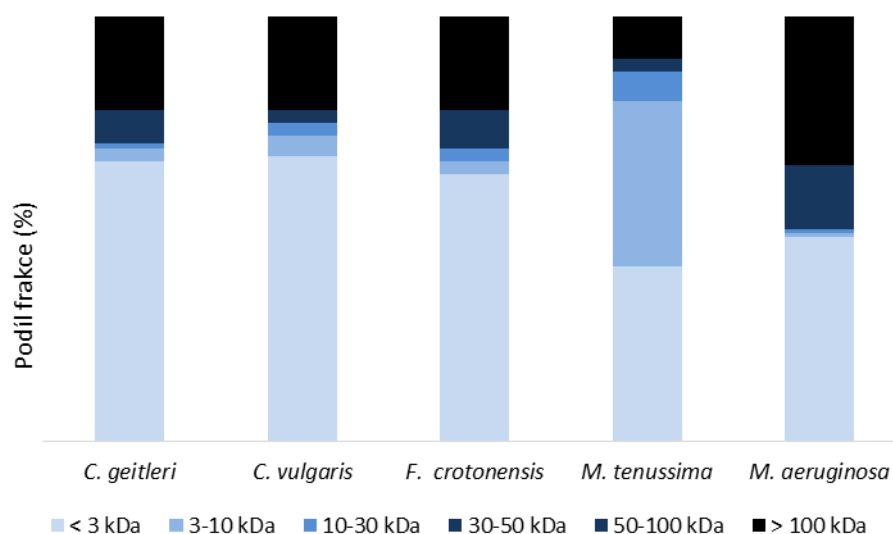
(Lukeš, 2017). Lukeš (2017) ve své diplomové práci určil pomocí titrační křivky v neproteinové složce *Chlorella vulgaris* disociační konstanty ( $pK_a$ ) několika funkčních skupin. Hodnota  $pK = 3,4$  odpovídala  $-COOH$  funkčním skupinám uronových kyselin obsažených v polysacharidech, hodnota  $pK = 6,2$   $-COOH$  skupinám dikarboxylových kyselin, hodnota  $pK = 7$  imidazolu, hodnota  $pK = 8$   $-SH$  skupině a hodnota  $pK = 10$   $-OH$  skupině.

V kontextu odstranitelnosti přírodních organických látek z vody je jejich důležitou vlastností také jejich afinita k vodě. Obecně se má za to, že hydrofilní složka přírodních organických látek je špatně odstranitelná koagulací, zatímco hydrofobní složka se odstraňuje lépe (Matilainen a kol., 2010). Podíl hydrofilní frakce (HPI – hydrophilic) AOM, tvořené např. sacharidy, peptidy, aminokyselinami, aldehydy a ketony, bývá velmi vysoký. (Edzwald, 1993; Pivokonsky a kol., 2014). Například Pivokonsky a kol. (2014) tento podíl v COM řas a sinic stanovili na 89 % pro *Chlamydomonas geitleri*, na 90 % pro *Fragilaria crotonensis* a na 87 % pro *Microcystis aeruginosa*. Baresova a kol. (2017) tento podíl stanovili na 77 % COM sinice *Merismopedia tenuissima*. Podíl hydrofilní frakce je také závislý také na fázi růstu a roste s klesajícím poměrem N:P v prostředí (Huang a kol., 2012). Zastoupení HPI frakce v COM stejného organismu však bývá větší, než v jeho EOM (Li a kol., 2012). HPI frakci můžeme dále rozdělit na nenabitou (NHPI – neutral hydrophilic) a nabitou (CHPI – charged hydrophilic) hydrofilní frakci (Li a kol., 2012). Kromě hydrofilní frakce lze v AOM rozlišit také frakci hydrofobní (HPO – hydrophobic) a transfilní (TPI – transphilic) (Her a kol., 2004; Henderson a kol., 2008a; Pivokonsky a kol., 2014; Baresova a kol., 2017). Hydrofobní frakci představují například uhlovodíky, fenoly, vysokomolekulární alkyl-aminy, vysokomolekulární alkylkarboxylové kyseliny a aromatické kyseliny (Edzwald, 1993; Pivokonsky a kol., 2014; Baresova a kol., 2017; Goslan a kol., 2017). Transfilní frakce bývá zastoupena nejméně, nejčastěji v jednotkách procent a obsahuje např. fulvokyseliny (Penru a kol., 2013). Neproteinová složka je tedy převážně hydrofilní. Proteinová složka sice obsahuje hydrofilní a hydrofobní aminokyseliny, nicméně ve vodě se jejich hydrofobní části proteinů skládají dohromady a s okolním prostředím tak přicházejí do styku hlavně části hydrofilní (Creighton, 1993). U EOM *Chlorella vulgaris* stanovili Henderson a kol. (2008a) při stacionární fázi růstu zastoupení HPI, HPO a TPI frakcí u na 72 %, 11% a 17%.

Obecně platí, že přírodní organické látky o vyšších molekulových hmotnostech jsou z vody snadněji odstranitelné než ty s nižšími molekulovými hmotnostmi (Matilainen a kol., 2010; Pivokonsky a kol., 2012). Molekulová hmotnost (MW – molecular weight) AOM se pohybuje od několika stovek daltonů (Da) po stovky kilodaltonů (kDa) (Pivokonsky a kol., 2006, 2014; Henderson a kol., 2008a; Fang a kol., 2010; Li a kol., 2012). Například Henderson a kol. (2008a) stanovili podíl vysokomolekulární frakce AOM > 500 kDa sinice *Microcystins aeruginosa* na 25 %. Naopak látky o velikosti < 1 kDa mohou představovat až 81 % AOM řasy *Asterionella formosa*. Podíl nízkomolekulárních a vysokomolekulárních látek se nemění pouze v závislosti na druhu fytoplanktonu, ale také na fázi jejich růstu a je rozdílný také v jednotlivých složkách AOM. Například proteinová složka COM obsahuje více molekul s různou MW než EOM. Navíc se stářím kultury průměrná molekulová hmotnost EOM vzrůstá (Pivokonsky a kol., 2006, 2014). Srovnání výsledků studia molekulových hmotností v proteinových a neproteinových složkách COM několika druhů sinic a řas (*Chlamydomonas geitleri*, *Chlorella vulgaris*, *Fragilaria crotonensis*, *Merismopedia tenuissima*, *Microcystins aeruginosa*) jsou shrnuty a graficky znázorněny v obrázcích č. 1 a 2. Je vidět, že zatímco proteinové složky COM různých druhů fytoplanktonu, které jsou zobrazené v obrázku č. 1, jsou z pohledu molekulových hmotností poměrně různorodé, v neproteinových složkách COM jednotlivých druhů fytoplanktonu, zobrazených v obrázku č. 2, dominují nízkomolekulární látky. Henderson a kol. (2008b) stanovili podíl nízkomolekulární frakce s MW < 1 kDa v EOM zelené řasy *Chlorella vulgaris* na 30 %. Lukeš (2017) ve své diplomové práci stanovil podíl nízkomolekulární frakce s MW < 3 kDa v neproteinové složce COM *Chlorella vulgaris* na 67 % DOC. Ta bývá tvořena převážně meziprodukty metabolismu, jako jsou aldehydy, aminy, kyselina glykolová, monosacharidy a oligosacharidy (Nguyen a kol., 2005). Druhou nejvíce zastoupenou frakcí byla s 22 % DOC naopak vysokomolekulární frakce s MW > 100 KDa. Ta bývá tvořena převážně zásobními polysacharidy a polysacharidy buněčných stěn (Lee, 2008).



Obrázek č. 1: Grafické znázornění procentuálního zastoupení frakcí molekulových hmotností v proteinové složce COM různých druhů fytoplanktonu. Převzato z Pivokonsky a kol. (2014), Baresova a kol. (2017) a Lukeš (2017)



Obrázek č. 2: Grafické znázornění procentuálního zastoupení frakcí molekulových hmotností v neproteinové složce COM různých druhů fytoplanktonu. Převzato z Pivokonsky a kol. (2014), Baresova a kol. (2017) a Lukeš (2017).



## 2. 4. Koagulace AOM

Při konvenčním způsobu úpravy vody je pro odstraňování AOM klíčovým procesem koagulace následovaná separací vložek vzniklých při koagulaci (sedimentace, flotace, filtrace). Popřípadě může být koagulace zařazena jako předstupeň jiného vodárenského procesu (membránová filtrace, adsorpce na aktivním uhlí, atd.). V závislosti na hodnotě pH upravované vody a dávce koagulačního činidla se při koagulaci AOM uplatňují tři hlavní mechanismy. Prvním z nich je nábojová neutralizace. Ta nastává převážně v mírně kyselé oblasti pH, kdy jsou negativně nabitě suspendované částice AOM destabilizovány kladně nabitými produkty hydrolyzy kovů koagulačního činidla. Při vyšších hodnotách pH se může uplatnit také mechanismus adsorpce AOM na hydratovaných oxidech kovů koagulačního činidla (Duan a Gregory, 2003). Při vyšších dávkách koagulačního činidla se zase uplatňuje mechanismus nazývaný „*enmeshment*“, nebo také „*sweep coagulation*“, kdy samotné hydratované oxidy kovů koagulačního činidla tvoří agregáty, ve kterých je AOM zachytávána (Guigui a kol., 2002). Uplatňování jednotlivých mechanismů při koagulaci je však komplexní proces a pravděpodobně je často uplatňováno více mechanismů najednou. Při úpravě vody se pro koagulaci fytoplanktonu s AOM používají především železitá a hlinitá koagulační činidla, jako jsou síran hlinitý, síran železitý, chlorid železitý, anebo předpolymerizovaná koagulační činidla, jako jsou polyaluminimchlorid (PACl) a polysíran železitý (PFS – polyferric sulfate).

Větší část studií se zabývala koagulací buněk fytoplanktonu (Henderson a kol., 2008b, 2010; Cheng a kol., 2011; Vandamme a kol., 2012; Wyatt a kol., 2012; Garzon-Sanabria a kol., 2013; Gonzalez-Torres a kol., 2014; Baresova a kol., 2017). Při použití železitých a hlinitých koagulačních činidel se jako hlavní mechanismus odstraňování buněk fytoplanktonu jeví spojování kladně nabitých produktů koagulačních činidel s buňkami, které při neutrálních a kyselých hodnotách pH nesou na svém povrchu záporný náboj (Henderson a kol., 2008b; Wyatt a kol., 2012; Gonzalez-Torres a kol., 2014; Baresova a kol., 2017). Záporný náboj na povrchu buněk vzniká především deprotonací  $-COOH$  skupin na povrchu buněk, popř. v EOM vázaných k povrchu buněk (Henderson a kol., 2008b; Wyatt a kol., 2012; González-Fernández a Ballesteros, 2013). Naopak, při alkalických hodnotách pH vody může docházet k účinné koagulaci buněk fytoplanktonu interakcemi kladně nabitých aminových funkčních skupin na

povrchu buněk se záporně nabitými produkty koagulačních činidel (Wyatt a kol., 2012), případně s vápennatými a hořečnatými solemi. Za neutrálních i alkalických hodnot pH a při vyšších dávkách koagulačního činidla lze využít také mechanismu zvaného „*enmeshment*“, který byl popsán výše (Wyatt a kol., 2012; Gonzalez-Torres a kol., 2014, Duan a Gregory, 2003). Se zvětšujícím se povrchem buněk (Bernhardt a Clasen, 1991; Henderson a kol., 2008b, 2010; Wyatt a kol., 2012; Zhang a kol., 2012) a množstvím EOM ve vodě stoupá potřeba koagulačních činidel (Henderson a kol., 2010; Ma a kol., 2012b; Zhang a kol., 2012).

Řada studií zjistila, že samotné AOM jsou oproti buňkám z vody odstranitelné podstatně hůře (Bernhardt a kol., 1985, 1986, 1991; Widrig a kol., 1996; Pivokonsky a kol., 2009a, b; Henderson a kol., 2010; Safarikova a kol., 2013; Pivokonsky a kol., 2012, 2015, 2016; Baresova a kol., 2017; Naceradska a kol., 2017; Tang a kol., 2017). Například Henderson a kol. (2010) dosáhli při koagulaci síranem hlinitým účinnosti odstraňování až 99 % pro buňky různých druhů řas a sinic, zatímco jejich EOM byly odstraňovány s účinností pouze 46 – 71 %. Dále Tang a kol. (2017) dosáhli účinnosti odstraňování buněk sinice *Microcystis aeruginosa* koagulací polyaluminiumchloridem více než 90 % a účinnosti odstraňování EOM méně než 10 %. Baresova a kol. (2017) použili jako koagulační činidlo síran hlinitý a dosáhli účinnosti koagulace buněk sinice *Merismopedia tenuissima* 99 %, ale účinnost odstraňování samotných COM byla 43 – 53 % v závislosti na koncentraci DOC.

Klíčovým faktorem při koagulaci AOM je hodnota pH vody. Většinou jsou AOM odstraňovány v hodnotách kyselého pH, kdy negativně nabitě funkční skupiny AOM interagují s kladně nabitými polymery hydroxidů vzniklými hydrolyzou koagulačních činidel (Widrig a kol., 1996; Hu a kol., 2006; Pivokonsky a kol., 2009a, b). Například Widrig a kol. (1996) dosáhli při koagulaci chloridem železitým a chloridem hlinitým při hodnotě pH 5 účinnosti odstraňování EOM několika druhů zelených řas a sinic 20 – 50 % v závislosti na původu EOM. Při hodnotě pH 8 klesla účinnost koagulace na 5 – 10 %. Baresova a kol. (2017) dosáhli nejvyšší účinnosti koagulace COM sinice *Merismopedia tenuissima* mezi hodnotami pH 5 – 6,5, zatímco buňky byly nejlépe odstraňovány při hodnotách pH 6 – 7,7. Buňky byly pravděpodobně odstraněny adsorpcí na železité sraženiny a COM nábojovou neutralizací železitými hydroxidy. Několik výzkumníků dále demonstrovalo, že jednotlivé složky AOM jsou

odstraňovány s různou účinností. Pivokonský a kol. (2009) analyzovali COM sinice *Microcystis aeruginosa* po koagulaci a zjistili, že proteiny byly odstraněny s účinností 50 % při koagulaci síranem železitým a s účinností 70 % při koagulaci síranem hlinitým, zatímco neproteinová složka pouze s účinností 12 %, resp. 22 % při hodnotách pH v rozmezí 4,5 – 6,5. Nejnižší zbytkové koncentrace hliníku byly změřeny po koagulaci při hodnotách pH 6,5 – 7 a nejnižší zbytkové koncentrace železa byly zjištěny při hodnotách pH v rozmezí 6 – 6,5. Při těchto hodnotách pH jsou sraženiny hydroxidů železa a hliníku nejméně rozpustné (Stumm a Morgan, 1996). Různých účinností koagulace proteinů a sacharidů bylo dosaženo i v případě koagulace odpadních vod (Cui a kol., 2016). Cui a kol. 2016 při koagulaci chloridem hlinitým a polyaluminiumchloridem dosáhli účinnosti odstraňování proteinů 75 %, resp. 69 % a účinnosti 30 %, resp. 40 % při odstraňování sacharidů. Chlorid hlinitý byl tedy účinnějším koagulačním činidlem pro proteiny a naopak polyaluminiumchlorid byl účinnějším pro neproteiny (sacharidy).

Studii věnující se koagulaci pouze proteinové složky COM sinice *Microcystis aeruginosa* síranem železitým provedli Pivokonský a kol. (2012). Při hodnotách pH v rozmezí 4 – 6 se jako hlavní mechanismus odstraňování záporně nabitých proteinů uplatňovala nábojová neutralizace kladně nabitými produkty hydrolyzy železitého koagulačního činidla. V rozmezí hodnot pH 6 – 8 a při vyšších dávkách koagulačního činidla, tzn. nižším poměru koncentrace proteinových látek ke koncentraci železitého činidla (COM/Fe < 0,33), byla pozorována adsorpce na železité sraženiny. Při nižších dávkách koagulačního činidla (a tedy nižším poměru COM/Fe) a stejných hodnotách pH došlo naopak ke snížení účinnosti koagulace, protože nadbytek proteinů stabilizoval náboj železitých sraženin. Navíc, při hodnotách pH okolo 6,2 docházelo ke zhoršení koagulace vlivem tvorby rozpuštěných komplexů železa s proteiny. V další studii Pivokonský a kol., (2015) použili pro koagulaci proteinové složky COM sinice *Microcystis aeruginosa* síran hlinitý. Nejvyšší účinnosti koagulace dosáhli při hodnotách pH v rozmezí 5 – 6,5. Koagulace byla také narušena vznikem komplexů hliníku s proteiny, tentokrát při hodnotách pH okolo 7. Posun v optimálních hodnotách pH u hlinitého a železitého koagulačního činidla lze přičítat rozdílnému průběhu hydrolyzy železa a hliníku (Stumm a Morgan, 1996).

O koagulaci neproteinové složky AOM je k dispozici jen velmi málo informací. Vandamme a kol. (2016) zkoumali vliv různých modelových látek (albumin, glycin, glukóza, kyselina glukonová, kyselina galakturonová, kyselina adipová, kyselina alginová) na koagulaci buněk *Chlorella vulgaris* v alkalických hodnotách pH a zjistili, že všech zkoumaných látek měla na koagulaci negativní efekt pouze kyselina alginová, která je součástí neproteinové složky AOM.

## **2. 5. Koagulace neproteinové složky *Chlorella vulgaris***

Koagulaci samotné neproteinové složky AOM se dosud věnoval pouze Lukeš (2017) ve své diplomové práci. Na rozdíl od proteinových látek, které jsou odstraňovány nábojovou neutralizací, probíhá koagulace neproteinových látek při neutrálních až mírně alkalických hodnotách pH vody. Neproteinová složka byla v práci Lukeše (2017) získána vysrážením proteinů COM zelené řasy *Chlorella vulgaris*. V rámci práce byla provedena optimalizace dávky koagulačního činidla a hodnot pH při koagulaci. Nejvyšší účinnosti koagulace (22 %) bylo dosaženo za použití polyaluminiumchloridu při pH 7,4 – 7,6. Nejvyšší účinnosti koagulace bylo dosaženo při dávkách koagulačního činidla 10 – 15 mg L<sup>-1</sup> Al. Za použití síranu hlinitého dosáhl nejvyšší účinnosti 17 % při pH 6,5 – 8 při dávce koagulačního činidla 8 mg L<sup>-1</sup> Al a s rostoucí dávkou se už účinnost nezvyšovala. V obou případech byla počáteční koncentrace neproteinových látek 5 mg L<sup>-1</sup> DOC. Jako hlavní mechanismus účinku považuje Lukeš vzhledem k neutrální oblasti pH účinné koagulace adsorpci neproteinových látek na sraženiny produktů hydrolýzy koagulačních činidel. Nízká účinnost koagulace byla pravděpodobně způsobena vysokým podílem nízkomolekulárních látek, které jsou koagulací špatně odstranitelné (Matilainen a kol., 2010; Pivokonsky a kol., 2012). Nejnižší zbytková koncentrace hliníku po koagulaci síranem hlinitým byla 0,5 – 0,9 mg L<sup>-1</sup> Al při hodnotách pH v rozmezí 6,5 – 7,5. Za použití polyaluminiumchloridu byla nejnižší zbytková koncentrace hliníku po koagulaci 0,7 – 0,9 při hodnotách pH v rozmezí 7,4 – 7,6.

## 2. 6. Předoxidace řas a sinic

Dosud byla věnována větší pozornost předoxidaci samotných buněk sinic a řas než předoxidaci AOM. Hlavními mechanismy účinku předoxidace při odstraňování celých buněk řas a sinic koagulací je snížení jejich stability modifikováním buněčného povrchu (Sukenik a kol., 1987) a deaktivace buněk s následným uvolněním biopolymerů, které interagují s koagulačními činidly (Edzwald a Reckhow, 1992). Ma a kol. (2006) navíc pozorovali zvýšenou sedimentaci buněk i po samotné předoxidaci. Tyto účinky jsou závislé na použitém oxidačním činidle, jeho dávce a povaze AOM (druh, fáze růstu) (Plummer a Edzwald, 2002). Zda předoxidace povede ke zlepšení účinnosti koagulace buněk, záleží na mnoha faktorech.

Jedním z nejdůležitějších faktorů je poměr dávky oxidačního činidla a množství buněk řas a sinic ve vodě. Nižší dávky ozonu mohou například způsobit uvolnění biopolymerů, které mohou zlepšit koagulaci, ale při jeho vyšších dávkách ovlivňuje ozon i strukturu AOM a může tyto biopolymery rozkládat na látky o nižších molekulových hmotnostech. Vzhledem k tomu, že nízkomolekulární látky špatně koagulují, mohou vysoké dávky ozónu vést k inhibici koagulace buněk (Paralkar a Edzwald, 1996). Vyšší dávky oxidačního činidla mohou navíc způsobit lyzi buněk a vypouštění vnitřního obsahu buněk do vodní fáze, kde tyto intracelulární látky (IOM), které jsou samy o sobě obtížně odstranitelné, mohou koagulaci negativně ovlivňovat (Sukenik a kol., 1987; Peterson a kol., 1995). Většina AOM se přitom nachází v buňkách a vylití IOM je poté třeba kompenzovat zvýšením dávky koagulačního činidla (Ma a kol., 2006). Například Sukenik a kol. (1987) studovali efekt chlóru, ozonu a oxidu chloričitého na kulturu *Scenedesmus sp.* a zjistili, že vyšší dávka chlóru zvýšila potřebu síranu hlinitého jakožto koagulačního činidla. Podle jejich závěru to bylo způsobeno únikem makromolekul z buněk, které zhoršovaly flokulaci interakcí s povrchem buněk. Při použití silných oxidačních činidel jako jsou oxid chloričitý a ozon byly tyto uvolněné látky dále oxidovány. Jako mechanismus zlepšující flokulaci síranem hlinitým u těchto činidel byla předpokládána destabilizace buněk způsobená změnami na jejich povrchu. Také Chen a kol. (2009) kompenzovali sníženou účinnost koagulace způsobenou předávkováním ozonu vyšší dávkou síranu hlinitého. Ti ve své studii zvýšili dávkou  $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$  účinnost koagulace povrchové vody zatížené řasami o koncentraci buněk průměrně  $8140 \text{ mL}^{-1}$  při dávce  $70 \text{ mg L}^{-1}$  síranu hlinitého z 84 % na

91 %. Vyšší dávky ozonu účinnost koagulace nezvýšily (při dávce 7 mg L<sup>-1</sup> se účinnost koagulace snížila na 43 %). I tyto autoři usuzují, že uvolnění IOM díky vysoké dávce ozonu způsobilo potíže při koagulaci. Dávka oxidačního činidla se však odvíjí také od koncentrace řas ve vodě. Například Sukenik a kol. (1987) nepozorovali zhoršení koagulace ani při dávkách přesahující 8 mg L<sup>-1</sup> ozonu při koncentraci buněk řasy *Scenedesmus sp.* 2 x 10<sup>6</sup> buněk mL<sup>-1</sup>.

Použitím chlorace je možné zlepšit účinnost koagulace, omezit růst mikroorganismů ve vodovodní síti a zároveň oxidovat také například redukované formy železa a manganu. Použití aktivního chlóru ale může u buněk řas způsobit fyziologický stres a poškození membrán, což může vést k uvolňování EOM i IOM a tím i vyšší spotřebě koagulačního činidla (Sukenik a kol., 1987). Zvýšená koncentrace AOM ve vodě tak může mít za následek další problémy s chutí, zápachem, obsahem toxických látek a v neposlední řadě také se vznikem chlorovaných DBPs (Peterson a kol., 1995).

Několik studií se věnuje vlivu předoxidace manganistanem draselným na koagulaci řas. Například Petruševski a kol. (1996) ukázali, že přeoxidace manganistanem draselným dávkou 0,7 mg L<sup>-1</sup> KMnO<sub>4</sub> před koagulací síranem železitým a přímou filtrací zlepšila účinnost odstraňování buněk řas z povrchové vody s koncentrací organických látek 3,2 – 3,7 mg L<sup>-1</sup> TOC. Jako mechanismus účinku je zde předpokládána deaktivace buněk a funkce vypuštěných biopolymerů z buněk jako pomocných koagulačních činidel. Také Knappe a kol. (2004) zvýšili účinnost odstraňování buněk koagulací předoxidací manganistanem draselným. Dávka 1,7 mg L<sup>-1</sup> KMnO<sub>4</sub> při koncentraci buněk *Microcystis aeruginosa* 11 800 mL<sup>-1</sup> v jednom případě sice způsobila únik IOM a tím zvýšení potřeby koagulačního činidla, nicméně indukovaná lyze buněk nezpůsobila zvýšení dávky chlóru pro hygienické zabezpečení vody, ani vznik DBPs. Podobných výsledků docílili také Chen a kol. (2009) při optimální dávce 1,7 mg L<sup>-1</sup> KMnO<sub>4</sub> o koncentraci buněk průměrně 8140 mL<sup>-1</sup>. Vyšší dávka už účinnost koagulace nezvýšila. Dále Wang a kol. (2013) pozorovali zlepšení koagulace polyaluminiumchloridem buněk sinice *Microcystis aeruginosa* o koncentraci buněk 2.32 × 10<sup>9</sup> L<sup>-1</sup>, po předoxidaci nízkými dávkami manganistanu draselného. Dávka 2 mg L<sup>-1</sup> KMnO<sub>4</sub> způsobila uvolňování vysokomolekulárních látek s molekulovou hmotností nad 200 kDa z buněk. Tyto látky poté zlepšily účinnost koagulace interakcemi s koagulačním činidlem. Účinnost koagulace buněk

fytoplanktonu po předoxidaci manganistanem draselným lze zvýšit přidavkem vápníku. V neutrálním rozsahu pH mohou totiž vápenné ionty spojovat negativně nabitě částice  $\text{MnO}_2$  a buňky řas (Chen a kol., 2009).

Xie a kol. (2013) provedli srovnání účinků předoxidace manganistanem draselným a ozonem na koagulaci buněk *Microcystis aeguriosa* síranem hlinitým. Předoxidace vedla za použití obou činidel ke zvýšené účinnosti koagulace o 15 – 20 %, ovšem předoxidace ozonem způsobila únik COM z buněk, což vedlo ke zvýšenému množství vedlejších produktů desinfekce (DBPs). Předoxidace manganistanem draselným přitom vedla k větší účinnosti odstranění buněk pouze modifikováním jejich povrchu. Porovnání předoxidace těmito dvěma činidly na odstraňování řas koagulací síranem hlinitým provedli také Chen a kol. (2009). Jejich výsledky ukazují, že předoxidací manganistanem draselným dosáhli vyšší účinnosti než po oxidaci ozonem a to dokonce při nižších dávkách. Už dávka  $1,3 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$  při koncentraci buněk průměrně  $8140 \text{ mL}^{-1}$  způsobila lyzi buněk. Ta se při použití manganistanu neobjevovala. Navíc, u buněk ošetřených manganistanem byla na snímcích z rastrovacího elektronového mikroskopu pozorována vytvořená vrstva materiálu, která byla identifikována jako agregáty EOM a  $\text{MnO}_2$ . Jako mechanismus, který zvýšil účinnost koagulace při použití manganistanu, se tak jeví sorpce  $\text{MnO}_2$  na povrch buněk, což vede ke zvýšení jejich specifické hmotnosti a rychlosti usazování.

## 2. 7. Předoxidace AOM

Předoxidace samotných AOM je zatím poměrně málo prozkoumána. Zcela běžně je pro zlepšování vodárenských procesů používána předoxidace ozonem. Interakcemi s organickými látkami ozon v upravované vodě snižuje stabilitu částic (Grasso a Webber, 1988; Dowbiggin a Singer, 1989; Chandrakanth a Amy, 1998), buněk (Edzwald a Paralkar, 1992; Edzwaid a Reckhow, 1992) a organických sloučenin (Reckhow a Singer, 1984; Chang a Singer, 1991). Vliv předoxidace ozonem na koagulaci AOM je velmi komplikovaný a podobně, jak bylo zmíněno výše, v závislosti na druhovém složení řas, fázi jejich růstu, koncentraci a molekulové hmotnosti AOM a jeho dávce (Hoyer a kol., 1987; Edzwald a Paralkar, 1992), může mít ozon na odstraňování AOM koagulací pozitivní (Saunier a kol., 1983), neutrální (Grasso a kol., 1989) i negativní (Reckhow a Singer, 1984) efekt. Přesné mechanismy vysvětlující vliv

předoxidace ozonem na koagulaci ale nejsou zcela prozkoumány (Dowbiggin a Singer, 1989; Chheda a Grasso, 1994). Hoyer a kol. (1987) ukázali na koagulaci EOM několika druhů fytoplanktonu (*Fragilaria*, *Pseudanabaena*, *Dictyosphaerium*) za použití železitého koagulačního činidla, že předoxidace ozonem může být prospěšná, nebo kontraproduktivní v závislosti na dávce ozonu a původu AOM. Předoxidace dávkami ozonu většími než  $1 \text{ mg O}_3 \text{ mg}^{-1} \text{ DOC}$  vždy způsobila zhoršení koagulace. Nižší dávky ozonu zlepšily koagulaci EOM rozsivky *Fragilaria sp.* a sinice *Pseudanabaena sp.*. U EOM zelené řasy *Dictyosphaerium sp.* však předoxidace zhoršovala účinnost koagulace už od dávek  $0,3 \text{ mg O}_3 \text{ mg}^{-1} \text{ DOC}$  výše.

Obecně jsou tedy pro zlepšení koagulace doporučovány spíše nízké dávky ozonu (Singer, 1990). Widrig a kol. (1996) dosáhli zvýšení účinnosti koagulace při dávce  $0,8 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$  především v závislosti na povaze AOM. Bylo pozorováno 15% zlepšení účinnosti koagulace pro *Scenedesmus quadricauda*, 12% pro *Dictyosphaerium pulchellum*, a 5% pro *Microcystis aeruginosa*. Nejvýznamnějším procesem zlepšujícím koagulaci byla podle nich modifikace látek obsahujících dusík a nejvyššího zvýšení účinnosti koagulace tak bylo dosaženo při odstraňování proteinů. Ma a kol. (2007) dosáhli zvýšení účinnosti odstraňování EOM koagulací o 6,6 % s předoxidací ozonem dávkou  $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$ , ale dávka  $2 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$  účinnost koagulace naopak snížila. Vyšší dávky ozonu mohou způsobit výrazný pokles molekulové hmotnosti organických látek, a naopak tak jejich odstraňování koagulací znesnadnit (Edwards a Benjamin, 1992; Tobiasson a kol., 1995). Degradaci makromolekul ostatně způsobují už ty nejmenší dávky ozonu (Hoyer a kol., 1987).

Widrig a kol. (1996) a Ma a kol. (2007) použili ve svých experimentech pouze hlinitá, nebo železitá koagulační činidla. Hailong a kol. (2007) provedli srovnání účinků předoxidace ozonem na koagulaci síranem hlinitým a předpolymerizovaným polyaluminiumchloridem a uvedli, že předoxidace ozonem měla lepší vliv na koagulaci polyaluminiumchloridem. Záleželo však také na poměru OH/Al (bazicitě) použitého polyaluminiumchloridu. Předoxidace ozonem byla významnější pro koagulaci činidly s nižší hodnotou OH/Al. Nejvyšší dávkou ozonu, která nezpůsobovala zhoršení koagulace degradací makromolekul, byla dávka  $0,36 \text{ mg O}_3 \text{ mg}^{-1} \text{ TOC}$  ( $1,6 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$ ). Vliv na účinnost preoxidace může mít i hodnota pH upravované vody. Widrig a kol. (1996) ukázali, že předoxidace je účinnější v alkalickém prostředí, jelikož hydroxidový



aniont ( $\text{OH}^-$ ) je iniciátorem řetězové reakce rozkladu ozonu a se vzrůstajícím pH se tak ozon rychleji rozkládá na volné radikály, které dále oxidují organický materiál.

Také Paralkar a Edzwald (1996) zjistili, že se zvětšující se dávkou ozonu předoxidace EOM několika druhů fytoplanktonu rovnoměrně klesal podíl vysokomolekulárních a stoupal podíl nízkomolekulárních látek. Zjistili také, že předoxidace ozonem způsobila zvětšení záporného povrchového náboje EOM. Podle autorů ozon nejdříve způsobil rozpad makromolekul a polymerů do menších jednotek, na kterých poté způsobil vznik záporně nabitých funkčních skupin. Paralkar a Edzwald (1996) dále zkoumali vliv ozonu na koagulaci kladně nabitých částic latexu pomocí nábojové neutralizace oxidovanými, záporně nabitými molekulami EOM. Molekuly EOM po přeoxidaci ozonem o dávce  $3 \text{ mg L}^{-1}$  byly patrně příliš malé a předoxidace ozonem tak způsobila několikanásobný nárůst koncentrace EOM potřebné pro účinnou koagulaci částic latexu.

## **2. 8. Vliv předoxidace manganistanem draselným na proteinovou složku AOM**

Načeradská a kol. (2017) zkoumali vliv předoxidace manganistanem draselným na účinnost koagulace proteinové složky COM sinice *Microcystis aeruginosa*. Při použití manganistanu zaznamenali zvýšení účinnosti koagulace o 5 - 12 %, které spočívalo především v oxidaci některých nízkomolekulárních látek na anorganický uhlík, čímž se snížila i dávka koagulačního činidla. Podobný jev popsali také například Reckow a Singer (1984) a Hailong a kol. (2007) u předoxidace ozonem. Nicméně, Načeradská a kol. (2017) uvádějí, že v upravené vodě stále zůstávají nízkomolekulární peptidy, které nebylo možné rozložit předoxidací, ani odstranit koagulací. Předoxidace manganistanem draselným dále vedla k rozšíření rozmezí optimálních hodnot pH pro koagulaci ze 4,3 – 6,0 na 4,3 – 7,3. Tento jev autoři přisoudili vzniku částic  $\text{MnO}_2$ , které se účastnily adsorpčních procesů při neutrálních hodnotách pH.

### 3. Materiál a metodika

#### 3. 1. Kultivace řasy *Chlorella vulgaris*

Postup kultivace podrobně popsali Brányiková a kol. (2011). Inokulum jednobuněčných řas *Chlorella vulgaris* (kmen CCALA 256) bylo získáno z Centra ALGATECH Mikrobiologického ústavu AV ČR. Kultura byla poté kultivována v skleněných nádobách o objemu 3 L umístěných ve vodní lázni o teplotě 30 °C ve fotobioreaktoru za kontinuálního osvětlení s intenzitou dopadajícího světla 100  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (PAR sensor QSL-2101, Biospherical Instruments Inc., USA), sycena vzduchem obohaceným o CO<sub>2</sub> (2 %) s rychlostí proudění 15 L h<sup>-1</sup> v každé nádobě. Každá nádoba obsahovala také 300 mL počátečního minerálního média s obsahem 1100 mg L<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, 238 mg L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 204 mg L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O, 40 mg L<sup>-1</sup> C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>NaFe, 88 mg L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>, 0.832 mg L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0.946 mg L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O, 3.294 mg L<sup>-1</sup> MnCl<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O, 0.172 mg L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4 H<sub>2</sub>O, 2.678 mg L<sup>-1</sup> ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O, 0.616 mg L<sup>-1</sup> CoSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O a 0.0014 mg L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)VO<sub>3</sub>. Před inokulací z agarové desky bylo pomocí 1 M KOH upraveno pH roztoku na hodnotu 6,5 – 7. Hodnota pH byla v průběhu celé práce stanovena potenciometricky (pH metr HI 3220, HANNA Instruments, elektroda HI 1131P, HANNA Instruments).

#### 3. 2. Získání buněk a extrakce COM

Buňky byly z media separovány centrifugací (4000 rpm, 20 min) dvacátý den, tedy ve stacionární fázi růstu. Separované buňky byly následně suspendovány v demineralizované vodě. COM byla poté extrahována pomocí ultrazvukového homogenizátoru (UP400S, Hielscher Ultrasonics, Německo) ultrasonifikací v ledové lázni při 60% amplitudě při výkonu 240 W a frekvenci 20 kHz po dobu 5 minut a následnou filtrací přes membránové filtry o velikosti pórů 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore, USA). Získaný COM materiál byl skladován při teplotě -60 °C.

### 3. 3. Separace neproteinové složky COM

Neproteinová složka byla separována z COM tepelným vysrážením proteinů v ohřívané vodní lázni (80 °C) po dobu 30 min a následným odstraněním vysrážených proteinů filtrací přes membránový filtr o velikosti pórů 0,45 μm (Millipore, USA). Tento postup je založen na předpokladu, že většina proteinů denaturuje při teplotách 40-80 °C a že denaturace proteinů je zpravidla provázána jejich agregací a/nebo tvorbou gelů (Bischof a He, 2005), zatímco sacharidová složka COM je stabilní do vyšších teplot (Bothara a Singh, 2012). Neproteinová složka COM byla také skladována při teplotě -60 °C

### 3. 4. Předoxidační experimenty

Neproteinové látky COM *Chlorella vulgaris* byly demineralizovanou vodou naředěny na koncentraci 50 mg.L<sup>-1</sup> DOC a pH roztoku bylo upraveno pomocí 0.125 M NaHCO<sub>3</sub> na hodnotu 7. Takto připravené roztoky o objemu 250 mL byly oxidovány 0,02 M roztokem KMnO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, USA) dávkovaným za účelem dosažení výsledných koncentrací 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1; 0,15 a 0,2 mg KMnO<sub>4</sub> na 1 mg DOC. Za stálého míchání na magnetickém míchadle byly v časech 1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 a 120 minut po přidání oxidačního činidla odebírány vzorky pro spektrofotometrické stanovení koncentrace zbytkového KMnO<sub>4</sub> a koncentrace zbytkového DOC. Koncentrace zbytkového manganistanu byla stanovována jako absorbance při vlnové délce 530 nm na UV-VIS 8453A spektrofotometru (Agilent Technologies, USA). Koncentrace rozpuštěného organického uhlíku byla v průběhu celé práce stanovována v analyzátoru TOC-V CPH (Shimadzu Corporation, Japonsko) metodou stanovení rozdílu koncentrací celkového uhlíku (TC – Total Carbon) a anorganického uhlíku (IC – Inorganic Carbon).

### 3. 5. Koagulační experimenty

Surová voda pro koagulační experimenty byla připravena z demineralizované vody s upravenou celkovou neutralizační kapacitou pomocí 0,125M NaHCO<sub>3</sub> na hodnotu KNK<sub>4,5</sub> 1 mmol L<sup>-1</sup> a s takovým přídatkem neproteinových látek COM *Chlorella vulgaris*, aby jejich výsledná koncentrace v testované vodě byla 5 mg L<sup>-1</sup> DOC. Koagulační experimenty byly prováděny formou optimalizačních sklenicových zkoušek na osmimístné míchací koloně (LMK 8-03, Ústav pro hydrodynamiku AV ČR v. v. i) ve 2L nádobách. V každé nádobě bylo pomocí 0,1M roztoku NaOH upraveno pH tak, aby se jeho výsledná hodnota (tedy po koagulačním testu) v rámci jednoho opakování pohybovala v okolí optima stanoveného pro daná koagulační činidla v diplomové práci Lukeše (2017), tedy v hodnotách od 6,5 do 9. Dávky NaOH potřebné pro dosažení jednotlivých výsledných hodnoty pH byly stanovené při předchozí titraci. Jako koagulační činidla byly použity 1% roztoky síranu hlinitého (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O; Sigma Aldrich, USA) nebo polyaluminiumchloridu (PACl, Kemwater ProChemie, bazicita 43% ± 5, obsah Al 9.0% ± 0.3) v optimalizovaných dávkách 8 mg L<sup>-1</sup> Al pro síran hlinitý a 10 mg L<sup>-1</sup> Al pro polyaluminiumchlorid. tyto optimalizované dávky byly zjištěny Lukešem (2017) v jeho diplomové práci. Pro zhodnocení účinků předoxidace byly nejdříve provedeny experimenty bez předoxidace manganistanem. Bezprostředně po nadávkování koagulačního činidla do připravené surové vody proběhlo homogenizační míchání při středním gradientu rychlosti ( $\bar{G}$ ) 200 s<sup>-1</sup> po dobu 1 minuty a následovalo pomalejší agregační míchání ( $\bar{G} = 50$  s<sup>-1</sup>) po dobu 30 minut. Pro separaci vzniklých vloček byly použity dvě metody separace, odstředění a sedimentace, a tyto metody byly v práci porovnány. Ihned po ukončení míchání byly z koagulačních nádob odebrány vzorky pro odstředění (3000 rpm, 20 min), které simuluje rychlou vodárenskou filtraci, a poté byly v nádobách vzniklé vločky ponechány sedimentovat po dobu 60 minut. Vzorky ze supernatantu po odstředění a sedimentaci byly poté odebírány pro stanovení hodnoty pH, zbytkové koncentrace DOC, zbytkové koncentrace Al a zbytkové koncentrace Mn. U experimentů s předoxidací bylo nejdříve do připravené surové vody nadávkováno oxidační činidlo a ještě před nadávkováním koagulačního činidla proběhl stejný míchací cyklus jako při koagulaci, tzn. míchání gradientem rychlosti ( $\bar{G}$ ) 200 s<sup>-1</sup> po dobu 1 minuty a gradientem 50 s<sup>-1</sup> po dobu 30 minut. Jako oxidační činidlo byl použit 0,02 M roztok KMnO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, USA) o

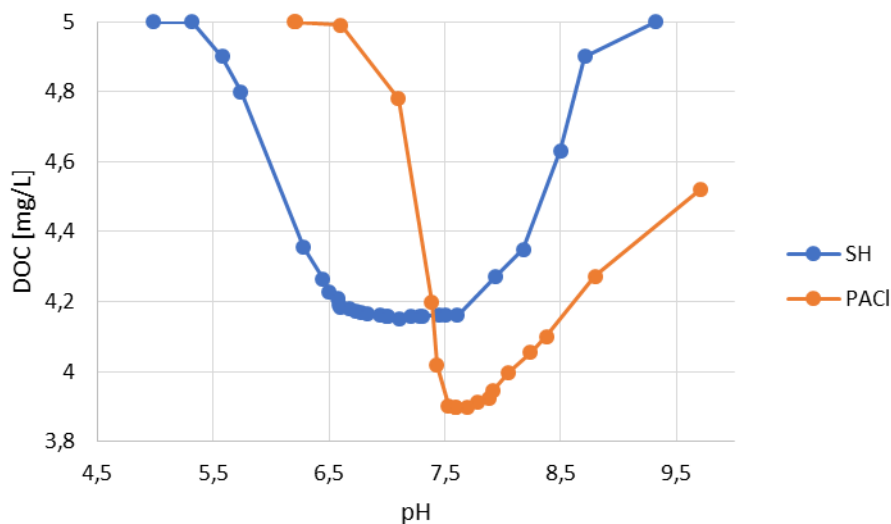
dávkách 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1; a 0,2 mg  $\text{KMnO}_4$  na 1 mg DOC pro obě koagulační činidla. Dále následovalo přidání koagulačního činidla a míchání jako při koagulačních experimentech bez přeoxidace. Po míchání následovalo odebrání vzorků na odstředění a 60 minut sedimentace. Stejně jako u experimentů bez předoxygenace byly ve vzorcích ze supernatantu po odstředování a sedimentaci stanoveny hodnoty pH, zbytkové koncentrace DOC, zbytkové koncentrace Al a zbytkové koncentrace Mn. Pro zjištění forem zbytkových Al a Mn byly vzorky z nádob při optimálních hodnotách pH filtrovány přes membránové filtry o velikosti pórů 0,45; 1; 2; 5 a 10  $\mu\text{m}$  (Millipore, USA) a ve filtrátech byly poté také stanoveny zbytkové koncentrace Al a Mn. Zbytkové koncentrace Al a Mn byly stanovovány na analyzátoru ICP-OES (5110 Series, Agilent Technologies, USA). Zbytkové koncentrace organického uhlíku byly stanoveny v analyzátoru TOC-V CPH (Shimadzu Corporation, Japonsko).

## 4. Výsledky a diskuze

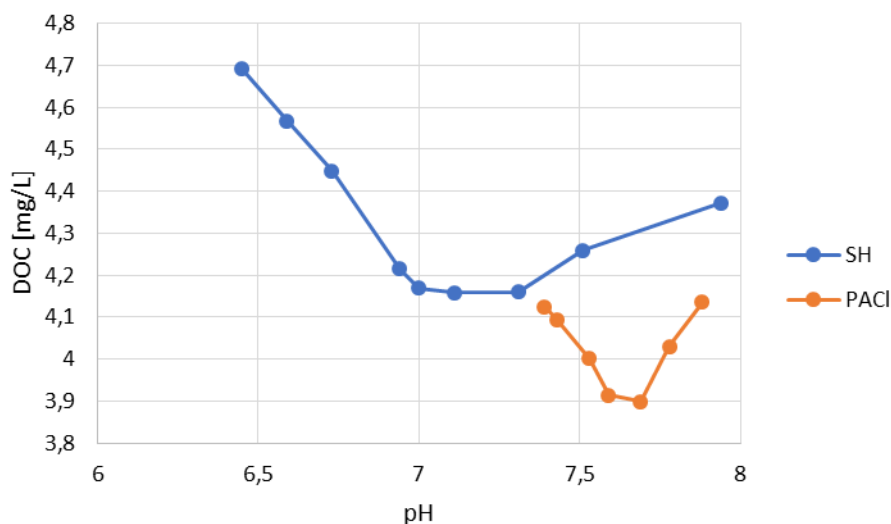
### 4. 1. Koagulace bez předoxidace

Za účelem zhodnocení vlivu předoxidace manganistanem draselným na účinnost koagulace neproteinové složky COM *Chlorella vulgaris* byly nejdříve provedeny samotné koagulační experimenty bez předoxidace manganistanem draselným. Dávky koagulačních činidel a hodnoty pH byly zvoleny na základě optimalizace provedené v rámci diplomové práce Jana Lukeše (2017), který prováděl koagulaci síranem hlinitým a polyaluminiumchloridem při dávkách v rozmezí 1 – 15 mg L<sup>-1</sup> Al a při hodnotách pH v rozmezí 3 – 9 pro síran hlinitý a 3 – 10,5 pro polyaluminiumchlorid. Na základě Lukešem (2017) provedených testů byly pro moji práci zvoleny optimální dávky koagulačních činidel 8 mg L<sup>-1</sup> Al pro síran hlinitý a 10 mg L<sup>-1</sup> Al pro polyaluminiumchlorid. Koagulační experimenty byly prováděny v užším rozsahu pH než v práci Lukeše (2017) a to při optimálních hodnotách pH v rozmezí 7 – 9 pro polyaluminiumchlorid a 6,5 – 8,5 pro síran hlinitý. Vzhledem k tomu, že účinná koagulace probíhala při neutrálních až alkalických hodnotách pH, byl při odstraňování neproteinových látek pravděpodobně uplatňován mechanismus adsorpce na hydratovaných oxidech kovů koagulačního činidla. V mojí práci byly navíc provedeny dva rozdílné způsoby separace vloček vzniklých při koagulaci. Kromě odstředění, které použil Lukeš (2017), a které je vhodné k simulaci rychlé vodárenské filtrace, jsem ve své práci vločky vzniklé po koagulaci také ponechal 60 minut sedimentovat. Cílem bylo porovnat tyto dva způsoby separace vloček používané v laboratorních podmínkách. Závislost zbytkových koncentrací DOC na hodnotách pH pro obě koagulační činidla jsou patrné z obrázku č. 3 pro vzorky po odstředění a z obrázku č. 4 pro vzorky po 60 minutách sedimentace. Za použití síranu hlinitého bylo dosaženo nejvyššího odstranění DOC 17 % při hodnotách pH v rozmezí 6,7 – 7,6 po odstředění i po sedimentaci. Při použití polyaluminiumchloridu bylo po odstředění a po sedimentaci dosaženo také stejných hodnot. Nejvyšší účinnosti koagulace 22 % (odstranění DOC) bylo dosaženo při hodnotách pH v rozmezí 7,5 – 8. Účinnost odstranění DOC byla tedy mírně vyšší pro polyaluminiumchlorid, než za použití síranu hlinitého a pro koagulaci polyaluminiumchloridem bylo potřeba vyšších hodnot pH. Z hlediska odstranění DOC bylo tedy dosaženo stejné maximální účinnosti koagulace neproteinových látek jako

v předešlé diplomové práci (Lukeš, 2017). V té bylo dosaženo maximální účinnosti odstranění DOC 16,6 % po koagulaci síranem hlinitým a 22 % po koagulaci polyaluminiumchloridem. Z výsledků mojí práce i práce Lukeše (2017) tedy vyplývá, že neproteinové látky jsou oproti proteinům koagulací odstraňovány jen s velmi nízkou účinností (Pivokonský a kol., 2012; 2015). Ve studiích Pivkonského a kol. (2012; 2015) bylo při koagulaci proteinů dosaženo vyšších účinností odstranění DOC při nižších dávkách koagulačního činidla, než při koagulaci neproteinové složky v mojí práci. Proteinové látky byly navíc odstraňovány při nižších hodnotách pH a při jejich koagulaci se uplatňovaly jiné mechanismy. Proteiny byly odstraňovány nábojovou neutralizací při kyselých hodnotách pH, kdy železitá a hlinitá koagulační činidla hydrolyzují a tvoří kladně nabitě hydroxopolymery (Stumm a Morgan, 2006). Pivokonský a kol. (2012) při koagulaci proteinů sinice *Microcystis aeruginosa* síranem železitým dávkou  $7 \text{ mg L}^{-1}$  dosáhli účinnosti odstranění 60 – 85 % DOC v závislosti na počáteční koncentraci DOC (pohybovala se od 1 do  $8 \text{ mg L}^{-1}$  DOC) při hodnotách pH v rozmezí 4 - 6. Při koagulaci proteinů sinice stejného druhu o koncentraci  $5 \text{ mg L}^{-1}$  DOC síranem hlinitým dosáhli Pivokonský a kol. (2015) účinnosti odstranění DOC 75 % dávkou  $2 \text{ mg L}^{-1}$  Al při hodnotách pH v rozmezí 5,2 – 6,7. Koncentrace zbytkového železa a hliníku byly v obou studiích velmi nízké, do  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  Fe/Al. Vyšší účinnosti koagulace polyaluminiumchloridem, než hlinitým koagulačním činidlem (chlorid hlinitý) dosáhli také Liu a kol. (2018) u COM sinice *Microcystis aeruginosa*. Cui a kol. (2016) pozorovali vyšší účinnost polyaluminiumchloridu pro koagulaci neproteinové složky než proteinů.



Obrázek č. 3: Závislost zbytkové koncentrace DOC neproteinových látek po odstředění na hodnotách pH po koagulaci síranem hlinitým (SH) a polyaluminiumchloridem (PACl).

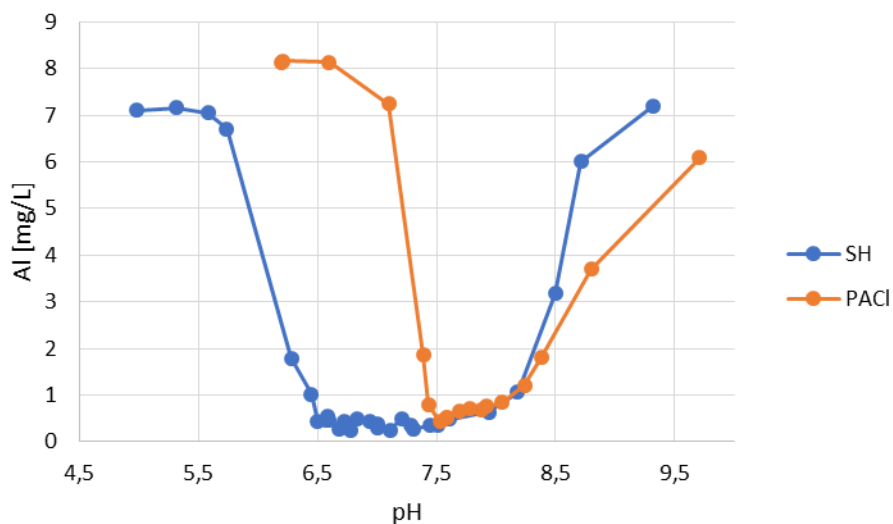


Obrázek č. 4: Závislost zbytkové koncentrace DOC neproteinových látek po sedimentaci na hodnotách pH po koagulaci síranem hlinitým (SH) a polyaluminiumchloridem (PACl).

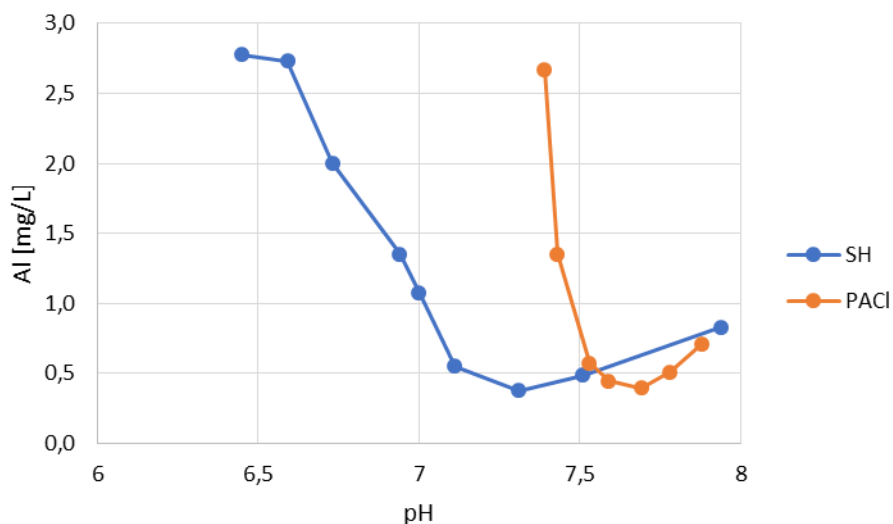
Zbytkové koncentrace hliníku po koagulaci v závislosti na hodnotách pH jsou zobrazeny v obrázku č. 5 pro separaci vloček odstředováním a v obrázku č. 6 pro separaci 60 minutovou sedimentací. Při separaci vloček odstředěním byly nejnižší koncentrace zbytkového hliníku  $0,25 - 0,55 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$  při hodnotách pH v rozmezí 6,5 – 7,6 pro síran hlinitý a  $0,43 - 0,52 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$  při hodnotách pH v rozmezí 7,5 – 7,6 pro



polyaluminiumchlorid. Po sedimentaci byly nejnižší naměřené koncentrace zbytkového hliníku 0,38 – 0,55 mg L<sup>-1</sup> Al při hodnotách pH v rozmezí 7,1 – 7,5 po koagulaci síranem hlinitým a 0,4 – 0,58 mg L<sup>-1</sup> Al při hodnotách pH v rozmezí 7,5 – 7,8 po koagulaci polyaluminiumchloridem. Nejnižší naměřené koncentrace hliníku po sedimentaci jsou tedy stejné pro obě koagulační činidla. Po koagulaci polyaluminiumchloridem bylo dosaženo mírně nižších zbytkových koncentrací hliníku separací vloček sedimentací než odstředováním. Po koagulaci síranem hlinitým byly naopak mírně nižší koncentrace hliníku po separaci odstředováním. V porovnání s předešlou diplomovou prací (Lukeš, 2017) tak byly nejnižší naměřené koncentrace po odstředování přibližně o 0,25 mg L<sup>-1</sup> Al nižší pro síran hlinitý a o 0,27 mg L<sup>-1</sup> nižší pro polyaluminiumchlorid. Tento jev lze přisoudit rozdílnému nastavení experimentu nebo jiné použité metodě měření zbytkových koncentrací Al. Lukeš (2017) ve své práci použil spektrofotometrické stanovení zbytkového hliníku po reakci s pyrokatecholovou violetí, zatímco v mojí práci se hliník stanovoval pomocí ICP-OES. Proto jsem v rámci svých měření provedl porovnání hodnot zbytkového hliníku naměřených spektrofotometrickou metodou a ICP-OES a rozdíly mezi stanoveními těmito metodami byly do 5 %. Použití jiné metody tedy nemělo významný vliv na rozdíly v koncentracích zbytkového hliníku. Rozdíl ve zbytkových koncentracích hliníku mezi mou prací a prací Lukeše (2017) tedy vznikl pravděpodobně rozdílným nastavením rozsahu experimentu. Jak je zmíněno výše, Lukeš prováděl pokusy ve větším rozsahu hodnot pH a dosáhl nižší hustoty naměřených dat v tomto rozsahu pH. V mojí práci jsem se zaměřil na Lukešem zjištěné optimální rozsahy pH a v nich jsem měřil data s vyšší hustotou. Vzhledem k tomu, že rozsah pH nejnižších zbytkových koncentrací hliníku je velmi úzký, je pravděpodobné, že Lukeš se často pohyboval mimo tento rozsah pH. Nicméně ani v případě nižších koncentrací zbytkového hliníku v mojí práci by se nepodařilo dosáhnout hygienického limitu pro koncentraci hliníku v pitné vodě, který je stanoven vyhláškou na 0,2 mg L<sup>-1</sup> Al (Vyhláška č. 252/2004 Sb).



Obrázek č. 5: Závislost zbytkové koncentrace hliníku po odstředění na hodnotách pH po koagulaci síranem hlinitým (SH) a polyaluminiumchloridem (PACI).

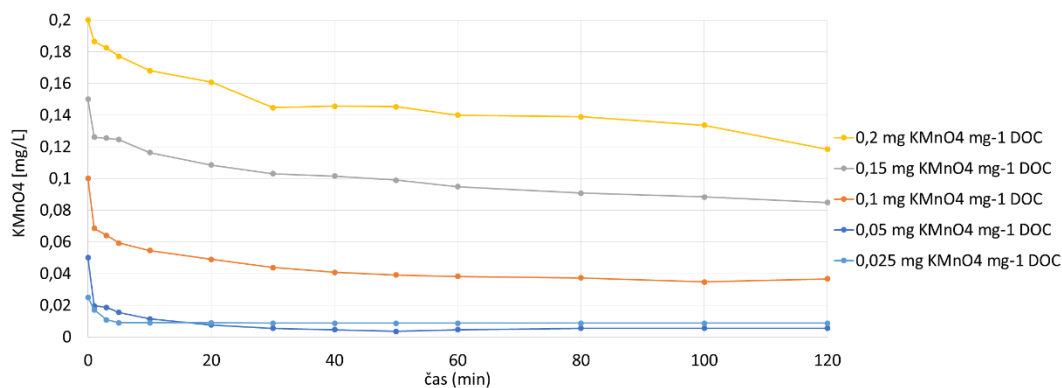


Obrázek č. 6: Závislost zbytkové koncentrace hliníku po sedimentaci na hodnotách pH po koagulaci síranem hlinitým (SH) a polyaluminiumchloridem (PACI).

Jako účinnější koagulační činidlo se z hlediska odstranění neproteinových látek sice jeví předpolymerizovaný polyaluminiumchlorid, nicméně síran hlinitý dosahuje jen mírně nižších účinností neproteinové látky v širším rozmezí hodnot pH. Obzvláště pro odstranění zbytkového hliníku je rozmezí optimálních hodnot pH pro koagulaci polyaluminiumchloridem velmi úzké. Koncentrace hliníku byla navíc po koagulaci polyaluminiumchloridem také celkově vyšší.

## 4. 2. Předoxidační experimenty

Za účelem stanovení času potřebného pro oxidaci při koagulačních experimentech s předoxidací byly provedeny předoxidační experimenty. Při nich byl vzorek neproteinových látek o koncentraci  $50 \text{ mg L}^{-1}$  DOC oxidován pěti různými dávkami manganistanu ( $0,025$ ;  $0,05$ ;  $0,1$ ;  $0,15$  a  $0,2 \text{ mg KMnO}_4 \text{ mg}^{-1}$  DOC). Za čas potřebný pro oxidaci neproteinových látek je považován čas, po který dochází k úbytku zbytkového manganistanu a zbytkového DOC (Načeradská a kol., 2017). Grafické znázornění úbytku manganistanu draselného při předoxidačních experimentech pro jeho různé dávky se nachází v obrázku č. 7. Při dávkách manganistanu  $0,025$ ;  $0,05$ ; a  $0,1 \text{ mg KMnO}_4 \text{ mg}^{-1}$  DOC se pokles zbytkového manganistanu zastavil po 5, 30 a 50 minutě, zatímco při dávkách  $0,15$  a  $0,2 \text{ mg KMnO}_4 \text{ mg}^{-1}$  DOC zbytkový manganistan mírně klesal až do 120 minuty a jeho redukce tedy probíhala po celou dobu měření. Nicméně s ohledem na použitelnost metody při reálném provozu úpravny vody byl čas na oxidaci pro předoxidační experimenty stanoven na 30 minut, kdy byla redukována většina manganistanu a po tomto čase byl úbytek manganistanu poměrně malý. S následující koagulací, která probíhala dalších 30 minut, tak byly vzorky oxidovány po dobu 60 minut. Pro srovnání, Načeradská a kol. (2017) stanovili čas potřebný pro předoxidaci proteinů sinice *Microcystis aeruginosa* na 10 minut.



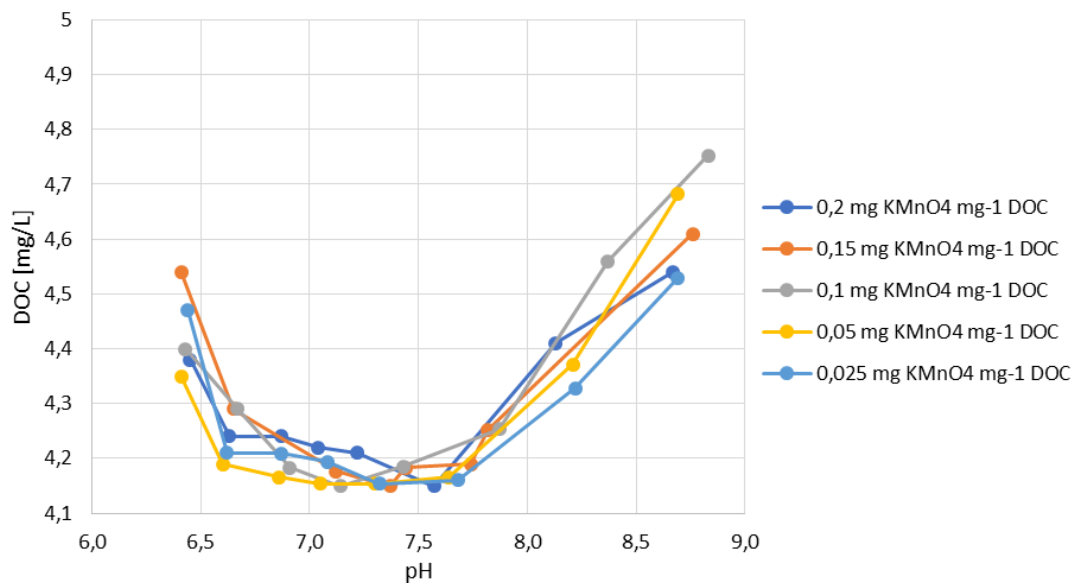
Obrázek č. 7: Průběh úbytku manganistanu draselného pro jeho různé dávky při oxidaci neproteinových látek v čase.

Jednou z hypotéz této práce bylo, že předoxidace manganistanem draselným povede k oxidaci některých nízkomolekulárních látek na  $\text{CO}_2$  a vodu, kterou pozorovali Načeradská a kol. (2017) u proteinů sinice *Microcystis aeruginosa*. V případě neproteinových látek, které byly použity v této práci, však byla koncentrace DOC v

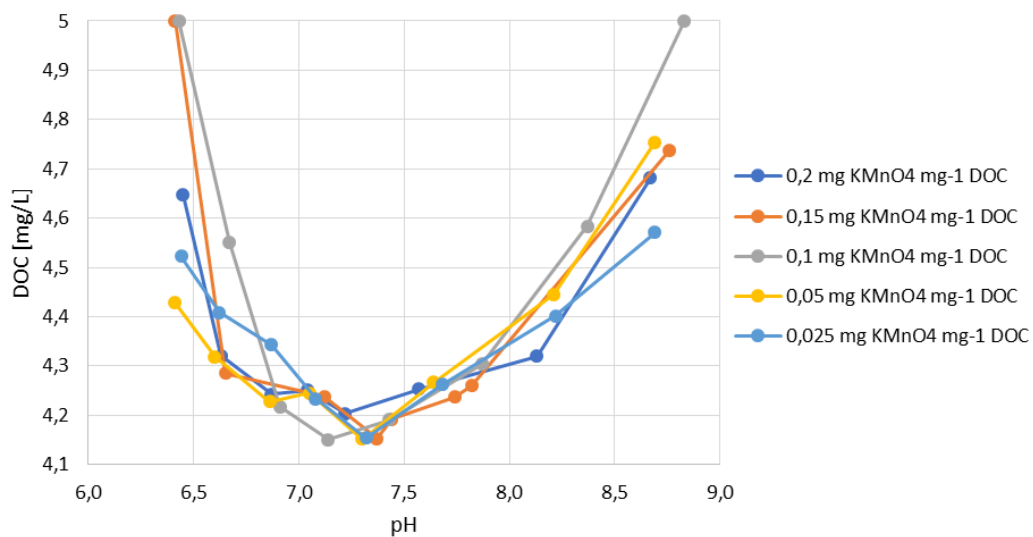
celém průběhu předoxidačních experimentů neměnná. K oxidaci neproteinových látek na  $\text{CO}_2$  a vodu tedy nedocházelo.

### 4. 3. Koagulace s předoxidací

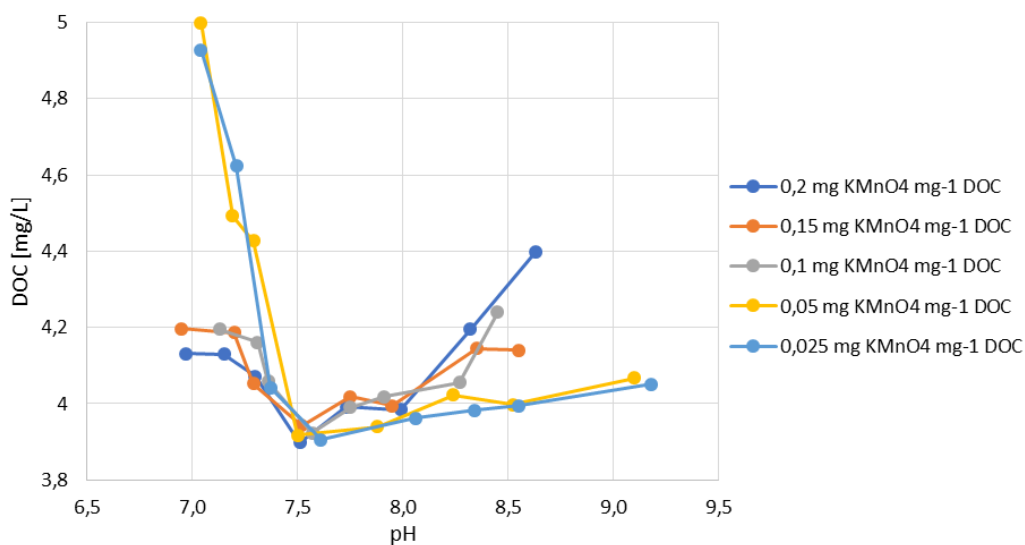
Všechny dávky manganistanu testované v předoxidačních experimentech byly použity pro předoxidaci a následnou koagulaci neproteinových látek při dávkách koagulačních činidel  $8 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$  pro síran hlinitý a  $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$  pro polyaluminiumchlorid v rozsahu pH v rozmezí 7 – 9 pro polyaluminiumchlorid a 6,5 – 8,5 pro síran hlinitý. Grafické znázornění zbytkových koncentrací DOC po oxidaci všemi dávkami manganistanu draselného a následné koagulaci síranem hlinitým změřených po separaci vloček odstředováním se nachází v obrázku č. 8 a změřených po sedimentaci v obrázku č. 9. Stejně hodnoty po koagulaci polyaluminiumchloridem jsou zobrazeny v obrázku č. 10 pro separaci odstředováním a v obrázku č. 11 pro separaci sedimentací. Nejvyšší účinnosti odstranění neproteinových látek 17 % bylo dosaženo při koagulaci síranem hlinitým při hodnotách pH v rozmezí 6,5 – 7,5 a 22 % při koagulaci polyaluminiumchloridem při hodnotách pH v rozmezí 7,5 – 8. Způsob separace neměl vliv na účinnost odstranění neproteinových látek. Žádnou z testovaných dávek manganistanu draselného nebyla zvýšena maximální účinnosti odstranění neproteinových látek.



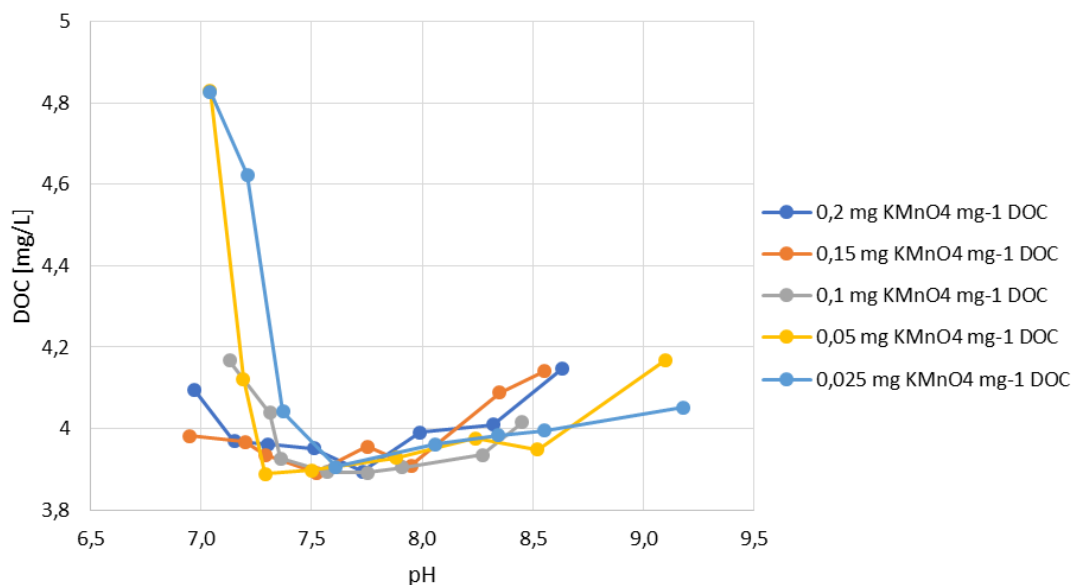
Obrázek č. 8: Závislost zbytkové koncentrace DOC neproteinových látek po odstředování na hodnotách pH po koagulaci síranem hlinitým s předoxidací různými dávkami manganistanu draselného.



Obrázek č. 9: Závislost zbytkové koncentrace DOC neproteinových látek po sedimentaci na hodnotách pH po koagulaci síranem hlinitým s předoxidací různými dávkami manganistanu draselného.



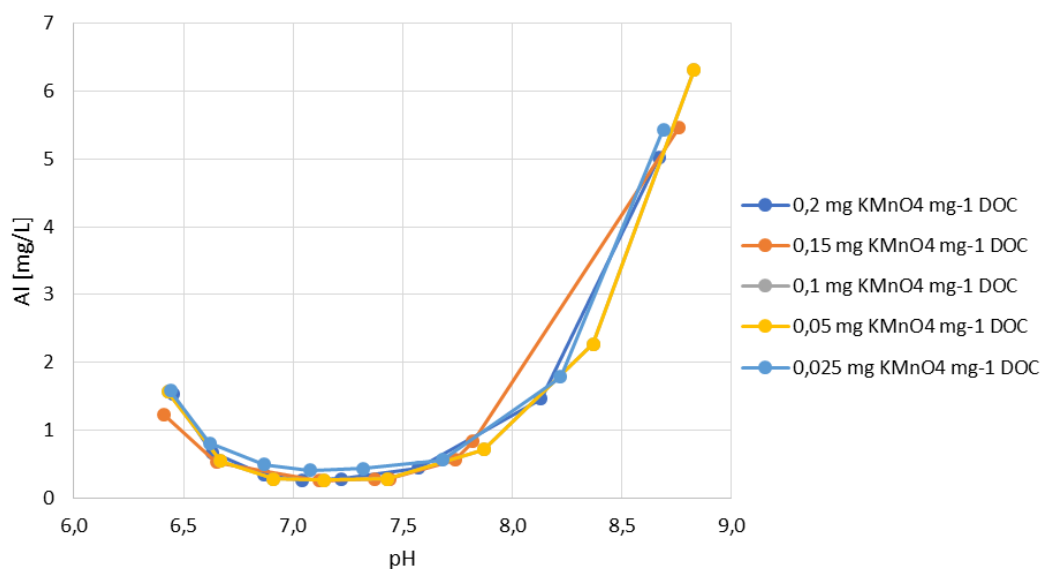
Obrázek č. 10: Závislost zbytkové koncentrace DOC neproteinových látek po odstředování na hodnotách pH po koagulaci polyaluminiumchloridem s předoxidací různými dávkami manganistanu draselného.



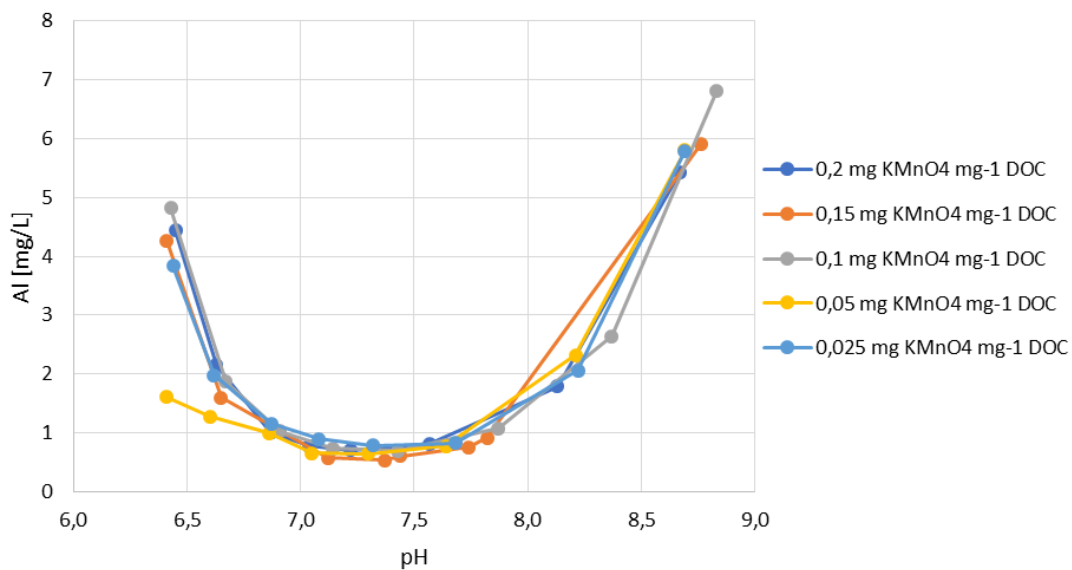
Obrázek č. 11: Závislost zbytkové koncentrace DOC neproteinových látek po sedimentaci na hodnotách pH po koagulaci polyaluminiumchloridem s předoxidací různými dávkami manganistanu draselného.

Závislost koncentrace zbytkového hliníku po koagulaci síranem hlinitým s předoxidací všemi dávkami manganistanu draselného na hodnotách pH je zobrazena v obrázku č. 12 po separaci vložek odstředováním a v obrázku č. 13 po sedimentaci. Stejně hodnoty po koagulaci polyaluminiumchloridem jsou zobrazeny v obrázku č. 14

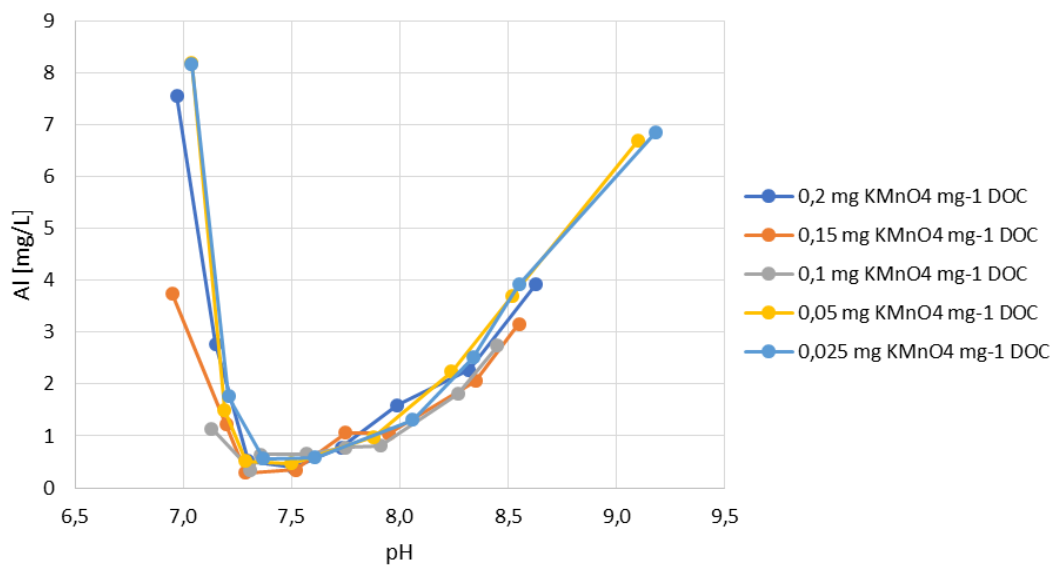
po odstředování a v obrázku č. 15 po sedimentaci. Pro síran hlinitý byly nejnižší zbytkové koncentrace hliníku stejné po koagulaci s předoxidací jako po koagulaci bez předoxidace. Pro separaci vloček odstředováním byly nejnižší zbytkové koncentrace hliníku  $0,26 - 0,56 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$  naměřeny po koagulaci při hodnotách pH v rozmezí 6,6 – 7,7 a pro sedimentaci  $0,54 - 0,78 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$  při hodnotách pH v rozmezí 7,1 – 7,7. Při koagulaci polyaluminiumchloridem byly koncentrace po odstředění stejné jako po sedimentaci, předoxidace však vedla k mírnému snížení koncentrace zbytkového hliníku a rozšíření rozmezí optimální hodnoty pH. Nejnižší koncentrace zbytkového hliníku po koagulaci polyaluminiumchloridem byly naměřeny v rozmezí hodnot pH 7,3 – 7,6 po předoxidaci dávkou  $0,15 \text{ mg KMnO}_4 \text{ mg}^{-1} \text{ DOC}$  a pohybovaly se v rozmezí  $0,30 - 0,53 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$ .



Obrázek č. 12: Závislost zbytkové koncentrace hliníku po odstředění na hodnotách pH po koagulaci síranem hlinitým s předoxidací různými dávkami manganistanu draselného.

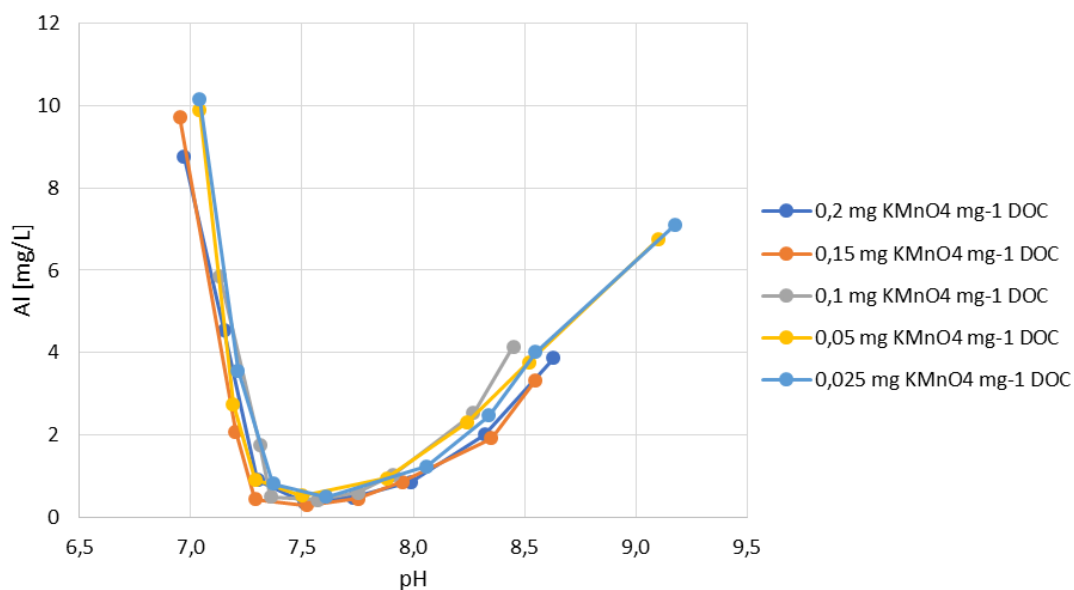


Obrázek č. 13: Závislost zbytkové koncentrace hliníku po sedimentaci na hodnotách pH po koagulaci síranem hlinitým s předoxidací různými dávkami manganistanu draselného.



Obrázek č. 14: Závislost zbytkové koncentrace hliníku po odstředění na hodnotách pH po koagulaci polyaluminiumchloridem s předoxidací různými dávkami manganistanu draselného.

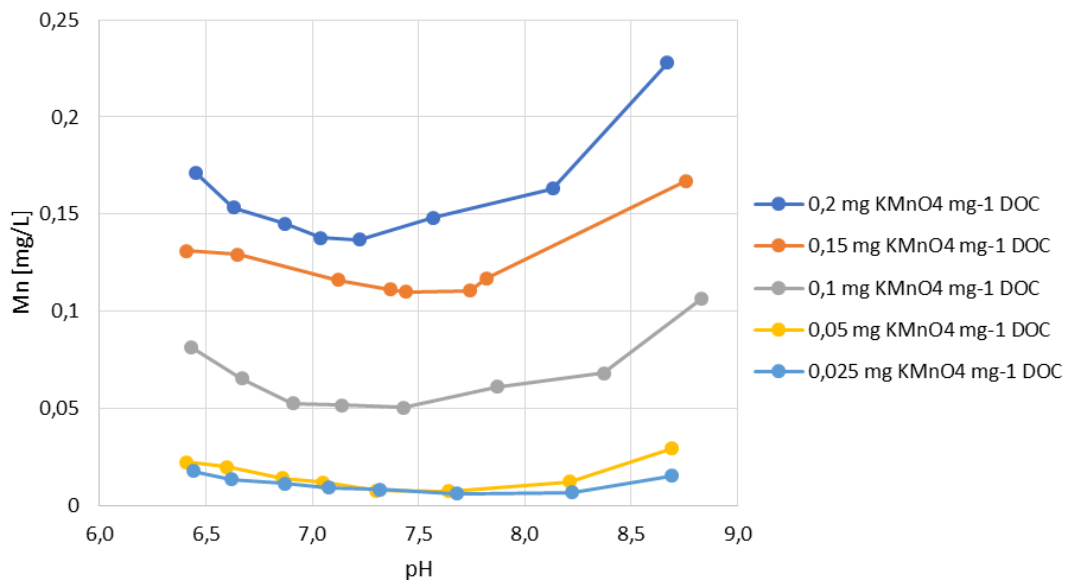




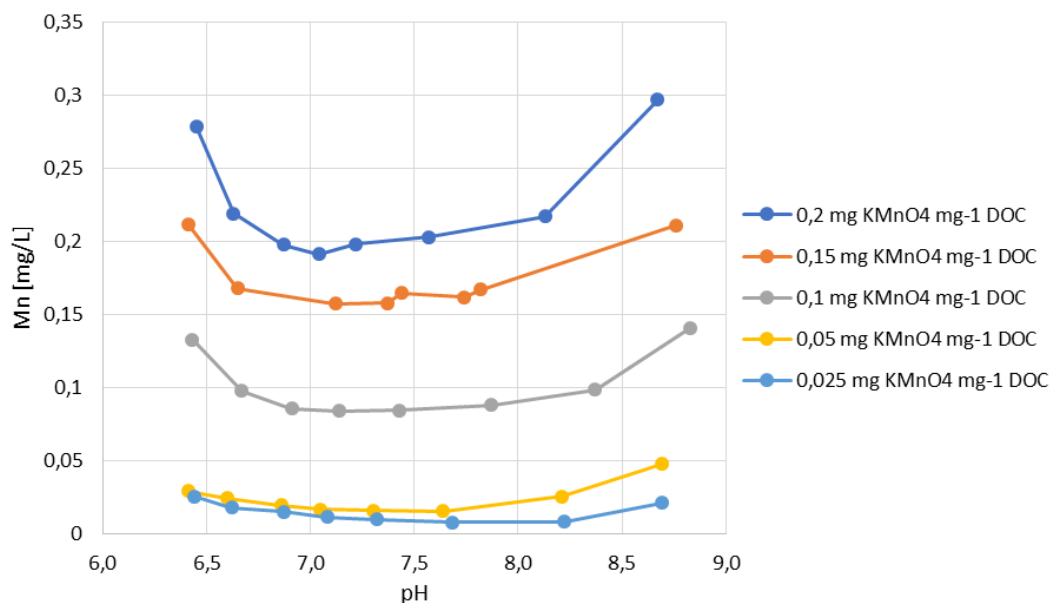
Obrázek č. 15: Závislost zbytkové koncentrace hliníku po sedimentaci na hodnotách pH po koagulaci polyaluminiumchloridem s předoxidací různými dávkami manganistanu draselného.

Protože upravená voda musí splňovat hygienické limity i z hlediska koncentrace manganu, byly po předoxidačně-koagulačních experimentech měřeny i jejich koncentrace. Závislost zbytkového manganu na hodnotách pH po předoxidačně-koagulačních testech po koagulaci síranem hlinitým je zobrazena v obrázku č. 16 pro separaci vložek odstřediváním a v obrázku č. 17 pro sedimentaci. Pro koagulaci polyaluminiumchloridem jsou zobrazeny v obrázku č. 18 a v obrázku č. 19 pro odstředěné a sedimentované vzorky. Podobně jako pro odstraňování hliníku, nehrála při koagulaci polyaluminiumchloridem metoda separace vložek roli, ale při koagulaci síranu hlinitého byly naměřeny nižší koncentrace manganu v odstředěných vzorcích než v sedimentovaných. Pro obě použítá koagulační činidla se koncentrace zbytkového manganu snižovala společně s nižšími dávkami manganistanu draselného. Nicméně po koagulaci polyaluminiumchloridem koncentrace zbytkového manganu dosahovala nižších hodnot, než po koagulaci síranem hlinitým. Například při dávce 0,15 mg  $\text{KMnO}_4 \text{ mg}^{-1} \text{ DOC}$ , kdy byla po koagulaci polyaluminiumchloridem naměřena nejnižší zbytková koncentrace hliníku, byla koncentrace zbytkového manganu 0,08  $\text{mg L}^{-1} \text{ Mn}$ . Přitom po koagulaci síranem hlinitým byla v odstředěných vzorcích naměřena nejnižší koncentrace 0,11  $\text{mg L}^{-1} \text{ Mn}$ . Pro účinné odstraňování manganu po koagulaci síranem hlinitým bylo optimální rozmezí hodnot pH širší, stejně jako pro odstraňování hliníku. Koncentrace zbytkového manganu po koagulaci by splnila hygienický limit pro mangan

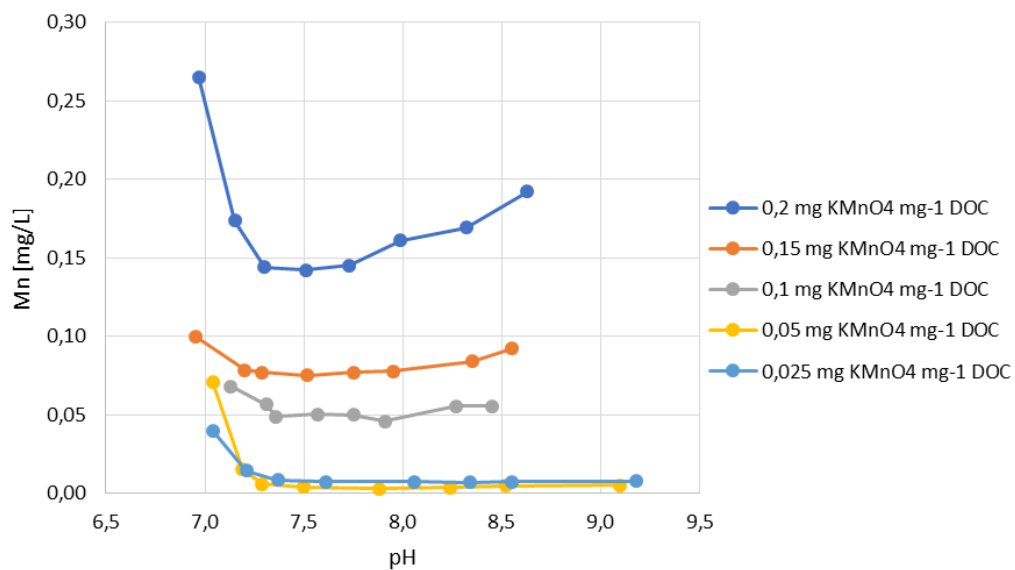
0,05 mg L<sup>-1</sup> Mn, který je stanoven vyhláškou. (Vyhláška č. 252/2004 Sb, 2004), pouze za použití dvou nejnižších dávek manganistanu draselného, tedy 0,125 a 0,25 mg KMnO<sub>4</sub> mg<sup>-1</sup> DOC.



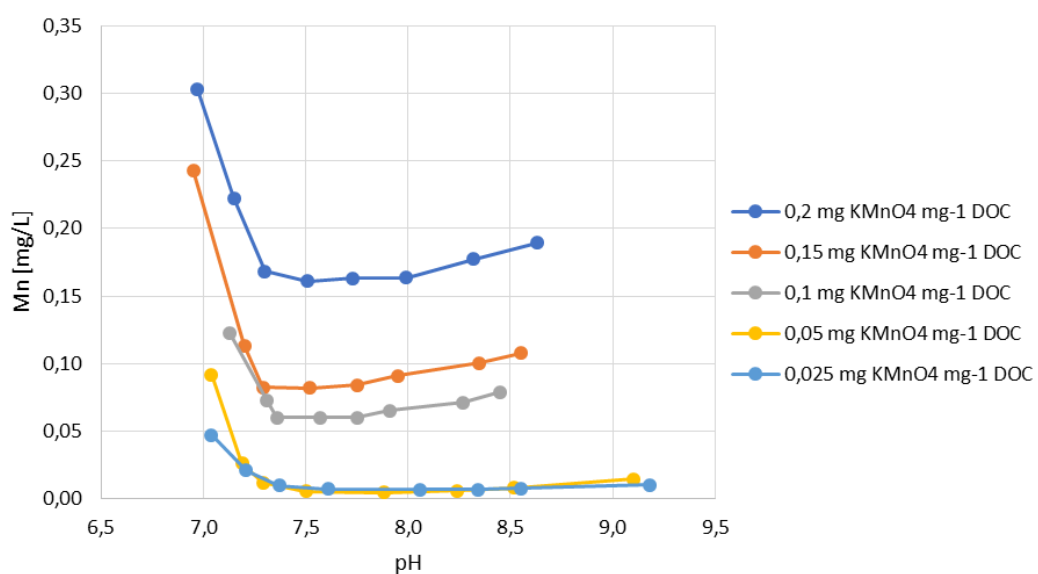
Obrázek č. 16: Závislost zbytkové koncentrace manganu po odstředění na hodnotách pH po koagulaci síranem hlinitým s předoxidací různými dávkami manganistanu draselného



Obrázek č. 17: Závislost zbytkové koncentrace manganu po sedimentaci na hodnotách pH po koagulaci síranem hlinitým s předoxidací různými dávkami manganistanu draselného



Obrázek č. 18: Závislost zbytkové koncentrace manganu změřené po odstředění na hodnotách pH po koagulaci polyaluminiumchloridem s předoxidací různými dávkami manganistanu draselného



Obrázek č. 19: Závislost zbytkové koncentrace manganu změřené po sedimentaci na hodnotách pH po koagulaci polyaluminiumchloridem s předoxidací různými dávkami manganistanu draselného

#### 4. 4. Frakcionace zbytkového hliníku

Pro určení, v jakých formách se vyskytoval zbytkový hliník, byly vzorky po koagulaci filtrovány přes membránové filtry o velikosti pórů 0,45  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . Jelikož bylo zjištěno, že předoxidace manganistanem draselným nemá vliv na zastoupení jednotlivých forem zbytkového hliníku, jsou v tabulce č. 2 uvedeny průměrné výsledky naměřených koncentrací hliníku po filtraci jednotlivými filtry pro obě koagulační činidla. Pro srovnání jsou v ní uvedeny také nejnižší naměřené koncentrace hliníku po sedimentaci a po odstředění.

Tabulka č. 1: Srovnání průměrných koncentrací hliníku [mg/L] změřených po separaci filtrací přes filtry o různé velikosti pórů a nejnižších hodnot po sedimentaci a odstředění po koagulaci polyaluminiumchloridem (PACl) a síranem hlinitým (SH). Jsou uvedeny průměrné hodnoty z pěti měření.

	Filtrace 0,45 $\mu\text{m}$	Filtrace 1 $\mu\text{m}$	Filtrace 2 $\mu\text{m}$	Filtrace 5 $\mu\text{m}$	Filtrace 10 $\mu\text{m}$	Sedimentace	Odstředění
PACl	0,265 $\pm$	0,279 $\pm$	0,246 $\pm$	0,414 $\pm$	0,517 $\pm$	0,393 $\pm$	0,341 $\pm$
	0,073	0,072	0,040	0,040	0,043	0,058	0,034
SH	0,133 $\pm$	0,160 $\pm$	0,160 $\pm$	0,313 $\pm$	0,788 $\pm$	0,607 $\pm$	0,266 $\pm$
	0,040	0,032	0,067	0,039	0,249	0,059	0,007

V případě polyaluminiumchloridu klesly koncentrace hliníku za filtry o velikosti pórů 2  $\mu\text{m}$  a méně pod 0,28 mg L<sup>-1</sup> Al a dosahovaly podobných hodnot, jako po odstředění a sedimentaci. V případě síranu hlinitého klesly pod 0,16 mg L<sup>-1</sup> Al za filtry o velikosti pórů 2  $\mu\text{m}$  a méně. Splnily by tedy hygienický limit pro mangan stanovený vyhláškou (Vyhláška č. 252/2004 Sb.). Pro síran hlinitý bylo dále podobných hodnot, jako po odstředění dosaženo za filtry o velikosti pórů 5  $\mu\text{m}$  a po filtraci přes filtry o velikosti pórů 10  $\mu\text{m}$  byly naměřeny koncentrace podobné těm po sedimentaci. Vzhledem k tomu, že určitá koncentrace zbytkového hliníku byla naměřena i po filtraci přes póry o velikosti 2  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  a 0,45  $\mu\text{m}$ , je část zbytkového hliníku přítomna v rozpuštěné formě. Velká část zbytkového hliníku má také velikost mezi 2 – 5  $\mu\text{m}$ , tudíž je koloidní. Po koagulaci polyaluminiumchloridem je tedy zřejmě převážná část zbytkového hliníku po odstředění a sedimentaci v rozpuštěné formě. Po koagulaci

síranem hlinitým je zbytkový hliník částečně v rozpuštěné a částečně v koloidní formě. Vzhledem k tomu, že je velká část zbytkového hliníku v koloidní formě, tak by při konvenční úpravě vody mohla být zbytková koncentrace hliníku snížena na pískové filtraci. Při koagulaci hlinitými činidly totiž při konvenční úpravě vody, kde je za koagulací zařazena písková filtrace, běžně vzniká na zrnech pískových filtrů povlak hydroxidů hliníku, který může dále adsorbovat různé částice, včetně kovů (AFSSA, 2005).

#### **4. 5. Srovnání vlivu předoxidace na koagulaci síranem hlinitým a polyaluminiumchloridem**

Tabulka č. 1 srovnává účinnost koagulace a optimální hodnoty pH pro koagulaci neproteinových látek síranem hlinitým a polyaluminiumchloridem bez a s předoxidací manganistanem draselným. Z výsledků koagulačních experimentů po oxidaci tedy vyplývá, že se nepotvrdila ani druhá hypotéza této práce, tedy že předoxidace manganistanem draselným povede ke zvýšení účinnosti koagulace neproteinových látek. Pro 5 testovaných dávek manganistanu navíc jen dvě nejnižší poskytovaly nižší zbytkové koncentrace manganistanu než je hygienický limit pro pitnou vodu daný vyhláškou (Vyhláška č. 252/2004 Sb.). Zvyšování dávky manganistanu za účelem případného zvýšení účinnosti koagulace neproteinových látek by tedy nemělo pozitivní vliv na výslednou kvalitu upravené vody, protože by tím pravděpodobně ještě významně vzrostly koncentrace zbytkového manganu. Za pozitivní vliv oxidace manganistanem lze označit pouze snížení zbytkových koncentrací hliníku při koagulaci polyaluminiumchloridem a také rozšíření rozsahu pH, při kterém bylo těchto nejnižších zbytkových koncentrací hliníku dosaženo. Předoxidace manganistanem draselným sice neměla významný pozitivní vliv na koagulaci neproteinových látek, je ale možné, že koagulaci neproteinových látek AOM by zlepšilo použití silnějšího oxidačního činidla, které by oxidovalo látky malých molekulových hmotností, které špatně koagulují, na CO<sub>2</sub> a vodu. Například Hoyer a kol (1987), Widrig a kol. (1996) a Ma a kol. (2007) dosáhli zvýšení účinnosti koagulace hlinitými, nebo železitými činidly při odstraňování EOM několika druhů fytoplanktonu (*Fragilaria sp.*, *Pseudanabaena sp.*, *Dictyosphaerium sp.*, *S. quadricauda*, *D. pulchellum*, *M. aeruginosa*, *Oscillatoria amoena*) pomocí předoxidace ozonem o malých dávkách (do 1 mg L<sup>-1</sup>) o 5 – 12 %. Použití silnějších oxidačních činidel, jako jsou například ozon, chlór, nebo oxid

chloričitý však může vést ke zvýšené tvorbě vedlejších produktů dezinfekce (Xie a kol. 2013).

Tabulka č. 2: Srovnání vlivu předoxidace manganistanem draselným na účinnost odstranění DOC a koncentrace zbytkového hliníku po koagulaci síranem hlinitým (SH) a polyaluminiumchloridem (PACl) s uvedením rozmezí optimálních hodnot pH.

	Bez oxidace KMnO <sub>4</sub>		S oxidací KMnO <sub>4</sub>	
	SH	PACl	SH	PACl
Koagulační činidlo	SH	PACl	SH	PACl
Max. odstranění DOC	17 %	22 %	17 %	22 %
Min. Al [mg/L]	0,25	0,4	0,25	0,29
Min. Mn [mg/L]	-	-	0,01; 0,01; 0,05; 0,11; 0,14*	0,01; 0,01; 0,05; 0,08; 0,14*
pH	6,5 – 7,5	7,5 – 7,6	6,5 – 7,5	7,3 – 7,6

\*pro počáteční dávky 0,025; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 mg KMnO<sub>4</sub> mg<sup>-1</sup> DOC

## 5. Závěr

S ohledem na antropogenní vlivy na vodní ekosystémy je v kontextu úpravy vody zásadním úkolem pro úpravny pitné vody umět se vypořádat s vysokými koncentracemi buněk fytoplanktonu a jeho produktů (AOM) v surové vodě. Obzvláště špatně odstranitelná se jeví neproteinová složka AOM, která bývá tvořena z velké části polysacharidy. Zásadním procesem při úpravě vody i při vysokém zatížení fytoplanktonem zůstává koagulace. Cílem této práce bylo zhodnotit, zda předoxidace neproteinové složky AOM manganistanem draselným může zvýšit účinnost její koagulace.

V této práci byl porovnán vliv předoxidace manganistanem draselným na koagulaci neproteinových látek dvěma tradičními koagulačními činidly, konkrétně síranu hlinitého a předpolymerizovaného polyaluminiumchloridu. V případě síranu hlinitého neměla předoxidace manganistanem draselným žádný vliv na koagulaci neproteinových látek. Nejvyšší účinnost dosahovala v obou případech 17 % odstranění DOC a nejnižší zbytková koncentrace hliníku byla  $0,25 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$ . Účinného odstraňování neproteinových látek a zbytkového hliníku při koagulaci síranem hlinitým bylo dosahováno při hodnotách pH v rozmezí 6,5 – 7,5 s předoxidací i bez předoxidace. Při použití polyaluminiumchloridu dosahovala účinnost koagulace neproteinových látek bez předoxidace i s předoxidací nejvíce 22 % odstranění DOC. K nejvyšší účinnosti odstraňování neproteinových látek polyaluminiumchloridem docházelo v rozmezí pH 7,5 – 8,0. Bez předoxidace byla nejnižší naměřená koncentrace zbytkového hliníku po koagulaci polyaluminiumchloridem  $0,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$  při pH 7,5 – 7,6 a s předoxidací  $0,30 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}$  v rozsahu pH 7,3 – 7,6. Hlavní výhodou předoxidace manganistanem draselným tak bylo snížení koncentrací zbytkového hliníku po koagulaci polyaluminiumchloridem a také rozšíření optimálního pH koagulace ze 7,5 – 7,6 na 7,3 – 7,6. Použitím polyaluminiumchloridu jsou totiž neproteinové látky odstraňovány s vyšší účinností, než při koagulaci síranem hlinitým, ale koncentrace zbytkového hliníku po koagulaci polyaluminiumchloridem bez předoxidace jsou poměrně vysoké. V reálném provozu úpravny vody by navíc bylo velmi obtížné dosáhnout úzkého rozmezí hodnot pH (7,5 – 7,6) pro dosažení nejnižších koncentrací zbytkového Al bez předoxidace. V rámci práce bylo porovnáno pět dávek manganistanu draselného (0,025;

0,05; 0,10; 0,15; 0,20 mg  $\text{KMnO}_4$   $\text{mg}^{-1}$  DOC). Nejnižší koncentrace hliníku po koagulaci polyaluminiumchloridem bylo dosaženo po předoxidaci dávkou 0,15 mg  $\text{KMnO}_4$   $\text{mg DOC}^{-1}$ . Při této dávce však byla nejnižší změřená koncentrace manganu 0,075  $\text{mg L}^{-1}$  Mn, která by nesplnila hygienický limit stanovený vyhláškou (Vyhláška č. 252/2004 Sb, 2004). Ten by splnili pouze dávky 0,025 a 0,05 mg  $\text{KMnO}_4$   $\text{mg}^{-1}$  DOC. Dále byly v rámci této práce porovnány dva způsoby separace vloček vzniklých při koagulaci, odstředování a sedimentace. Při koagulaci síranem hlinitým vedlo použití sedimentace ke zvýšení zbytkových koncentrací hliníku oproti použití odstředování. Pomocí frakcionace zbytkového hliníku bylo dále zjištěno, že při separaci odstředováním se po koagulaci síranem hlinitým velká část zbytkového hliníku nachází koloidní formě a po koagulaci polyaluminiumchloridem je většina hliníku v rozpuštěné formě. Koloidní hliník by při konvenční úpravě vody mohl být odstraněn při dalších procesech. Lze tedy říci, že předoxidace manganistanem draselným neměla významný pozitivní vliv na koagulaci obtížně odstranitelných neproteinových látek AOM. V tomto směru by následujícím krokem mohlo být posouzení vlivu silnějšího oxidačního činidla.



## 6. Seznam použité literatury

AFSSA (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments) (2005): "Evaluation of the use of metal oxide-coated sands for the treatment of water for human consumption and natural mineral waters metal oxide-coated filtration materials." Bibliographic study, 17 March 2005.

Aiken, G.; Cotsaris E. (1995): "Soil and hydrology: their effect on NOM." *Journal-American Water Works Association* 87(1), 36-45.

Baresova, M.; Pivokonsky, M.; Novotna, K.; Naceradska, J. a Branyik, T. (2017): "An application of cellular organic matter to coagulation of cyanobacterial cells (*Merismopedia tenuissima*)." *Water Research* 122, 70-77.

Becker, E.W. (1994): "Microalgae: biotechnology and microbiology." Cambridge University Press, Cambridge, New York.

Becker, E.W. (1994): "Microalgae: biotechnology and microbiology." Cambridge University Press, Cambridge, New York.

Becker, W. (2004): "18 Microalgae in Human and Animal Nutrition." *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology* 312, 351.

Bernhardt, H.; Clasen, J. (1991): "Flocculation of microorganisms." *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA* 40(2), 76-87.

Bernhardt, H.; Hoyer, O.; Schell, H. a Lüsse, B. (1985): "Reaction mechanisms involved in the influence of algogenic matter on flocculation." *Zeitschrift fur Wasser- und Abwasser-Forschung* 18(1), 18-30.

Bertocchi, C.; Navarini, L. a Cesaro, A. (1990): "Polysaccharides from Cyanobacteria." *Carbohydrate Polymers* 12(2), 127-153.

Bischof, J. C. a He, X. (2006): "Thermal stability of proteins." *Annals of the New York Academy of Sciences* 1066(1), 12-33.

Bothara, S. B. a Singh, S. (2012): "Thermal studies on natural polysaccharide." *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine* 2(2), 1031-1035.

Bouteleux, C.; Saby, S.; Tozza, D.; Cavard, J.; Lahoussine, V.; Hartemann, P. a Mathieu, L. (2005): "Escherichia coli behavior in the presence of organic matter released by algae exposed to water treatment chemicals." *Applied and environmental microbiology* 71(2), 734-740.

Brányiková, I.; Maršálková, B.; Doucha, J.; Brányik, T.; Bišová, K.; Zachleder, V. a Vítová, M. (2011): "Microalgae-novel highly efficient starch producers." *Biotechnology and Bioengineering* 108, 766–776.

- Carmichael, W. W. (1992): "Cyanobacteria secondary metabolites – the cyanotoxins." *Journal of Applied Bacteriology* 72(6), 445-459.
- Codd, G. A. (2000): "Cyanobacterial toxins, the perception of water quality, and the prioritisation of eutrophication control." *Ecological engineering* 16(1), 51-60.
- Coral, L. A.; Zamyadi, A.; Barbeau, B.; Bassetti, F. J.; Lapolli, F. R. a Prévost, J. (2013): "Oxidation of *Microcystis aeruginosa* and *Anabaena flos-aquae* by ozone: Impacts on cell integrity and chlorination by-product formation." *Water Research* 47(9), 2983-2994.
- Creighton, T. E. (1993): "*Proteins: Structures and Molecular Properties.*" New York, USA: W.H. Freeman and Company.
- Cui, X.; Zhou, D.; Fan, W.; Huo, M.; Crittenden, J. C.; Yu, Z.; Ju, P. a Wang, Y. (2016): "The effectiveness of coagulation for water reclamation from a wastewater treatment plant that has a long hydraulic and sludge retention times: A case study." *Chemosphere* 157, 224-231.
- Dixon, M. B.; Richard, Y.; Ho, L.; Chow, C. W. K.; O'Neill, B. K. a Newcombe, G. (2011): "A coagulation-powdered activated carbon-ultrafiltration-Multiple barrier approach for removing toxins from two Australian cyanobacterial blooms." *Journal of Hazardous Materials* 186(2-3), 1553-1559.
- Dixon, M. B.; Richard, Y.; Ho, L.; Chow, C. W.; O'Neill, B. K. a Newcombe, G. (2011): "A coagulation-powdered activated carbon-ultrafiltration-Multiple barrier approach for removing toxins from two Australian cyanobacterial blooms." *Journal of hazardous materials* 186(2-3), 1553-1559.
- Dowbiggin, W. B.; Singer, P. C. (1989): "Effects of natural organic matter and calcium on ozone-induced particle destabilization." *Journal (American Water Works Association)* 81(6), 77-85.
- Duan, J.; Gregory, J. (2003): "Coagulation by hydrolysing metal salts." *Advances in colloid and interface science* 100, 475-502.
- Edwards, M.; Benjamin, M. M. (1992): "Effect of preozonation on coagulant-NOM interactions." *Journal-American Water Works Association* 84(8), 63-72.
- Edzwald, J. K. (1993): "Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants." *Water Science and Technology* 27(11), 21-35.
- Edzwald, J. K.; Paralkar, A. (1992): "Algae, coagulation, and ozonation." *Chemical Water and Wastewater Treatment II*, Springer, Berlin, Heidelberg 263-279.
- Edzwald, J. K.; Reckhow, D. A. (1992): "Ozone Effects on Algae and Tastes and Odors for Boston's Drinking Water Supply." *AWWA Water Quality Technology Conference*, Toronto, Canada.

- Fang, J.; Ma, J.; Yang, X. a Shang, C. (2010). Formation of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-products from the chlorination of *Microcystis aeruginosa*. *Water research*, 44(6), 1934-1940.
- Garzon-Sanabria, A. J.; Ramirez-Caballero, S. S.; Moss, F. E. P. a Nikolov, Z. L. (2013): "Effect of algogenic organic matter (AOM) and sodium chloride on *Nannochloropsis salina* flocculation efficiency." *Bioresource Technology* 143, 231-237.
- Goel, S.; Hozalski, R. M. a Bouwer. E. J. (1995): "Biodegradation of NOM." *Journal American Water Works Association* 87(1), 90-105.
- Gonzalez-Torres, A.; Putnam, J.; Jefferson, B.; Stuetz, R. M. a Henderson, R. K. (2014): "Examination of the physical properties of *Microcystis aeruginosa* flocs produced on coagulation with metal salts." *Water Research* 60(1), 197-209.
- Goslan, E. H.; Seigle, C.; Purcell, D.; Henderson, R.; Parsons, S. A.; Jefferson, B. a Judd, S. J. (2017): "Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation from algal organic matter." *Chemosphere* 170(7), 1-9.
- Grasso, D.; Weber Jr., W. J. (1988): "Ozone-induced particle destabilization." *Journal (American Water Works Association)* 80(8), 73-81.
- Grasso, D.; Weber, W., J. a De Kam, J. A. (1989): "Effects of preoxidation with ozone on water quality: a case study." *American Water Works Association Journal* 81(6), 85-92.
- Guigui, C.; Rouch, J. C.; Durand-Bourlier, L.; Bonnelye, V. a Aptel, P. (2002): "Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production." *Desalination* 147(1-3), 95-100.
- Hailong, L. a kol. (2007): "Effect of pre-ozonation on coagulation with IPF-PACls: Role of coagulant speciation." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 294(1-3), 11-116.
- Hargesheimer, E. E.; Watson, S. B. (1996): "Drinking water treatment options for taste and odor control." *Water Research* 30(6), 1423-1430.
- Henderson, R. K.; Baker, A.; Parsons, S. A. a Jefferson, B. (2008a): "Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms." *Water Research*, 42(13), 3435-3445.
- Henderson, R. K.; Parsons, S. A. a Jefferson, B. (2010): "The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae." *Water research* 44(12), 3617-3624.
- Henderson, R.; Parsons, S. A. a Jefferson, B. (2008b): "The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae." *Water research* 42 (8-9), 1827-1845.

- Her, N.; Amy, G.; Park, H. R. a Song, M. (2004): "Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling". *Water research* 38(6), 1427-1438.
- Hoehn, R. C.; Barnes, D. B.; Thompson, B. C.; Randall, C. W.; Grizzard, T. J. a Shaffer, P. T. B. (1980): "Algae as sources of trihalomethane precursors." *Journal (American Water Works Association)*, 72(6), 344-350.
- Hoyer, O.; Bernhardt, H. a Lüsse, B. (1987): "Effect of Ozonation on the Impairment of Flocculation by Algogenic Organic Matter." *Zeitschrift fuer Wasser- und Abwasser-Forschung ZWABAQ* 20(4), 123-131.
- Hoyer, O.; Lusse, B.; Bernhardt, H. (1985): "Isolation and characterisation of extracellular organic matter (EOM) from algae." *Zeitschrift fur Wasser-und Abwasser-Forschung* 18(2), 76-90.
- Hu, C.; Liu, H.; Qu, J.; Wang, D. a Ru, J. (2006): "Coagulation behavior of aluminum salts in eutrophic water: Significance of Al<sub>13</sub> species and pH control." *Environmental Science and Technology* 40(1), 325-331.
- Huang, W. J.; Lai, Ch. H. a Cheng, Y. L. (2007): "Evaluation of extracellular products and mutagenicity in cyanobacteria cultures separated from a eutrophic reservoir." *Science of the Total Environment* 377(2-3), 214-223.
- Huang, W.; Chu, H. a Dong, B. (2012): "Characteristics of algogenic organic matter generated under different nutrient conditions and subsequent impact on microfiltration membrane fouling." *Desalination* 293, 104-111.
- Chandrakanth, M. S.; Amy, G. L. (1998): "Effects of NOM source variations and calcium complexation capacity on ozone-induced particle destabilization." *Water Research* 32(1), 115-124.
- Chang, S. D. a Singer, P. C. (1991): "The impact of ozonation on particle stability and the removal of TOC and THM precursors." *Journal-American Water Works Association* 83(3), 71-79.
- Chen, J. J.; Yeh, H. H. a Tseng, I. Ch. (2009): "Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal – Pilot and bench scale tests." *Chemosphere* 74(6), 840-846.
- Cheng, W. P.; Chi, F. H. (2003): "Influence of eutrophication on the coagulation efficiency in reservoir water." *Chemosphere* 53(7), 773-778.
- Cheng, Y. S.; Zheng, Y.; Labavitch, J. M. a Vanderghaynst, J. S. (2011): "The impact of cell wall carbohydrate composition on the chitosan flocculation of *Chlorella*." *Process Biochemistry* 46(10), 1927-1933.
- Chheda, P.; Grasso, D. (1994): "Surface thermodynamics of ozone-induced particle destabilization." *Langmuir* 10(4), 1044-1053.

- Chow, C. W.; Drikas, M.; House, J.; Burch, M. D. a Velzeboer, R. M. (1999): "The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*". *Water Research* 33(15), 3253-3262.
- Knappe, D. R. (2004): "Algae detection and removal strategies for drinking water treatment plants." American Water Works Association.
- Kopecka, I.; Pivokonsky, M.; Pivokonska, L.; Hnatukova, P. a Safarikova, J. (2014): "Adsorption of peptides produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* onto granular activated carbon." *Carbon*, 69, 595-608.
- Laurens, L. M. L.; Van Wychen, S.; McAllister, J. P.; Arrowsmith, S., Dempster, T. A.; McGowen, J. a Pienkos, P. T. (2014): "Strain, biochemistry, and cultivation-dependent measurement variability of algal biomass composition." *Analytical Biochemistry* 452, 86-95.
- Lee, R. E. (2008): *Phycology*, (fourth ed.), Cambridge University Press, Cambridge, 547.
- Leloup, M.; Nicolau, R.; Pallier, V.; Yéprémian, C. a Feuilade-Cathalifaud, G. (2013): "Organic matter produced by algae and cyanobacteria: quantitative and qualitative characterization." *Journal of Environmental Sciences* 25(6), 1089-1097.
- Li, L.; Gao, N.; Deng, Y.; Yao, J. a Zhang, K. (2012): "Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystis aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection by products and odor & taste compounds." *Water Research* 46(4), 1233-1240.
- Li, L.; Gao, N.; Deng, Y.; Yao, J. a Zhang, K. (2012): "Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystis aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor & taste compounds." *Water Research* 46(4), 1233-1240.
- Liu, R.; Guo, T.; Ma, M.; Yan, M.; Qi, J.; Hu, C.; Liu, G.; Liu, H.; Qu, J. a van der Meer, W. (2018): "Preferential binding between intracellular organic matters and Al 13 polymer to enhance coagulation performance." *Journal of Environmental Sciences*.
- Lukeš, J. (2017): "Koagulace neproteinové složky látek produkovaných fytoplanktonem." Diplomová práce. Univerzita Karlova. Přírodovědecká fakulta.
- Ma, J.; Fang, J. Y.; Wang, L. N.; Guo, J. a Chen, Z. L. (2006): "Effect of preozonation on characteristics of algae cells and algae-derived organic matter (AOM) with respect to their removal by coagulation." *Water Science and Technology: Water Supply* 6(4), 145-152.
- Ma, J.; Liu, W. (2002): "Effectiveness and mechanism of potassium ferrate (VI) preoxidation for algae removal by coagulation". *Water Research* 36(4), 871-878.

- Ma, M.; Liu, R.; Liu, H.; Qu, J. a Jefferson, W. (2012b): "Effects and mechanisms of pre-chlorination on *Microcystis aeruginosa* removal by alum coagulation: Significance of the released intracellular organic matter." *Separation and Purification Technology* 86, 19-25.
- Marhaba, T. F.; Pu, Y. (2000): "Rapid delineation of humic and non-humic organic matter fractions in water." *Journal of Hazardous Materials* 73(3), 221-234.
- Markou, G.; Angelidaki, I. a Georgakakis, D. (2012): "Microalgal carbohydrates: an overview of the factors influencing carbohydrates production, and of main bioconversion technologies for production of biofuels." *Applied Microbiology and Biotechnology* 96, 631-645.
- Matilainen, A.; Vepsäläinen, M. a Sillanpää, M. (2010): "Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review." *Advances in colloid and interface science* 159(2), 189-197.
- Moore, S. K.; Trainer, V. L.; Mantua, N. J.; Parker, M. S.; Laws, E. A.; Backer, L. C. a Fleming, L. E. (2008): "Impacts of climate variability and future climate change on harmful algal blooms and human health." *Environmental Health* 7(2), 4.
- Myklestad, S. (1974): "Production of carbohydrates by marine planktonic diatoms. I. Comparison of nine different species in culture." *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 15(3), 261-274.
- Myklestad, S. M. (1995): "Release of extracellular products by phytoplankton with special emphasis on polysaccharides." *Science of the Total Environment* 165 (1-3), 155-164.
- Naceradska, J.; Pivokonsky, M.; Pivokonska, L.; Baresova, M.; Henderson, R. K.; Zamyadi, A. a Janda, V. (2017): "The impact of pre-oxidation with potassium permanganate on cyanobacterial organic matter removal by coagulation." *Water Research* 114, 42-49.
- Nalewajko, C.; Lean, D. R. S. (1972): "Growth and excretion in planktonic algae and bacteria." *Journal of Phycology* 8(4), 361-366.
- Nguyen, M. L.; Westerhoff, P.; Baker, L.; Hu, Q.; Esparza-Soto, M. a Sommerfeld, M. (2005): "Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon." *Journal of Environmental Engineering*, 131(11), 1574-1582.
- Nicolaus, B.; Panico, A.; Lama, L.; Romano, I.; Manca, M. C.; De Giulio, A. a Gambacorta, A. (1999): "Chemical composition and production of exopolysaccharides from representative members of heterocystous and non-heterocystous cyanobacteria." *Phytochemistry* 52(4), 639-647.
- Paerl, H. W.; Fulton, III, R. S.; Moisaner, P. a Dyble, J. (2001): "Harmful Freshwater Algal Blooms, With an Emphasis on Cyanobacteria." *The Scientific World*, 1, 76-113.

- Palmstrom, N. S.; Carlson, R. E. a Cooke, G. D. (1988): "Potential links between eutrophication and the formation of carcinogens in drinking water." *Lake and Reservoir Management* 4(2), 1-15.
- Paralkar, A.; Edzwald, J. K. (1996): "Effect of ozone on EOM and coagulation." *American Water Works Association Journal* 88(4), 143.
- Pearson, L. A.; Dittmann; E., Mazmouz, R.; Ongley, S. E.; D'Agostino, P. M. a Neilan, B. A. (2016): "The genetics, biosynthesis and regulation of toxic specialized metabolites of cyanobacteria." *Harmful Algae* 54, 98-111.
- Penru, Y.; Simon, F. X.; Guastalli, A. R.; Esplugas, S.; Llorens, J. a Baig, S. (2013): "Characterization of natural organic matter from Mediterranean coastal seawater." *Journal of water supply: Research and Technology-AQUA* 62(1), 42-51.
- Peterson, H. G.; Hrudey, S. E.; Cantin, I. A.; Perley, T. R. a Kenefick, S. L. (1995): "Physiological toxicity, cell membrane damage and the release of dissolved organic carbon and geosmin by *Aphanizomenon flos-aquae* after exposure to water treatment chemicals." *Water Research* 29(6), 1515-1523.
- Petrusevski, B. V.; Van Breemen, A. N. a Alaerts, G. (1996): "Effect of permanganate pre-treatment and coagulation with dual coagulants on algae removal in direct filtration." *Aqua- Journal of Water Supply: Research and Technology* 45(6), 316-326.
- Pivokonsky, M.; Kloucek, O. a Pivokonska, L. (2006): "Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algogenic organic matter." *Water Research* 40(16), 3045-3052.
- Pivokonsky, M.; Naceradska, J.; Brabenec, T.; Novotna, K.; Baresova, M. a Janda, V. (2015): "The impact of interactions between algal organic matter and humic substances on coagulation." *Water Research* 84, 278-285.
- Pivokonsky, M.; Naceradska, J.; Kopecka, I.; Baresova, M.; Jefferson, B.; Li, X. a Henderson, R. K. (2016). "The impact of algogenic organic matter on water treatment plant operation and water quality: a review." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46(4), 291-335.
- Pivokonsky, M.; Pivokonska, L.; Baumeltova, J. a Bubakova, P. (2009a): "The effect of cellular organic matter produced by cyanobacteria *Microcystis aeruginosa* on water purification." *Journal of Hydrology and Hydromechanics* 57(2), 121-129.
- Pivokonsky, M.; Polasek, P.; Pivokonska, L. a Tomaskova, H. (2009): "Optimized reaction conditions for removal of cellular organic matter of *Microcystis aeruginosa* during the destabilization and aggregation process using ferric sulfate in water purification." *Water Environment Research*, 81(5), 514-522.
- Pivokonsky, M.; Polasek, P.; Pivokonska, L. a Tomaskova, H. (2009b): "Optimized reaction conditions for removal of cellular organic matter of *Microcystis aeruginosa*

during the destabilization and aggregation process using ferric sulfate in water purification." *Water Environment Research* 81(5), 514-522.

Pivokonsky, M.; Safarikova, J.; Baresova, M.; Pivokonska, L. a Kopecka, I. (2014): "A comparison of the character of algal extracellular versus cellular organic matter produced by cyanobacterium, diatom and green alga." *Water Research* 51, 37-46.

Pivokonsky, M.; Safarikova, J.; Bubakova, P. a Pivokonska, L. (2012): "Coagulation of peptides and proteins produced by *Microcystis aeruginosa*: Interaction mechanisms and the effect of Fe – peptide/protein complexes formation." *Water Research* 46(17), 5583-5590.

Plummer, J. D.; Edzwald, J. K. (2002): "Effects of chlorine and ozone on algal cell properties and removal of algae by coagulation." *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 51(6), 307-318.

Pramanik, B. K.; Roddick, F. A. a Fan, L. (2015): "Treatment of secondary effluent with biological activated carbon to reduce fouling of microfiltration membranes caused by algal organic matter from *Microcystis aeruginosa*." *Journal of Membrane Science*, 496, 125-131.

Reckhow, D. A.; Singer, P. C. (1984): "The removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation." *Journal (American Water Works Association)* 76(4), 151-157.

Reckhow, D. A.; Singer, P. C. (1984): The removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation, *JAWWA* 76(4), 151–157.

Richardson, S. D.; Plewa, M. J.; Wagner, E. D.; Schoeny, R. a DeMarini, D. M. (2007): "Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research." *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 636(1), 178-242.

Safarikova, J.; Baresova, M.; Pivokonsky, M. a Kopecka, I. (2013): "Influence of peptides and proteins produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* on the coagulation of turbid waters." *Separation and Purification Technology* 118, 49-57.

Safi, C.; Zebib, B.; Merah, O.; Pontalier, P. Y.; Vaca-Garcia, C. (2014): "Morphology, composition, production, processing and applications of *Chlorella vulgaris*: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 35, 265–278.

Saunier, B., M.; Selleck, R., E. a Trussell, R., R. (1983): "Preozonation as a coagulant aid in drinking water treatment." *Journal (American Water Works Association)* 75(5), 239-246.

Singer, P. C. (1990): "Assessing ozonation research needs in water treatment." *Journal (American Water Works Association)*, 82(10), 78-88.



- Sivonen, K. (1996): "Cyanobacterial toxins and toxin production." *Phycologia*, 35(6), 12-24.
- Stumm, W.; Morgan, J. J. (1996): "Aquatic Chemistry." New York, ST: John Wiley Sons.
- Stumm, W.; Morgan, J.J. (1996): "Aquatic Chemistry." John Wiley Sons, New York.
- Sui, Z.; Gizaw, Y. a BeMiller, J. N. (2012): "Extraction of polysaccharides from a species of *Chlorella*." *Carbohydrate polymers* 90(1), 1-7.
- Sukenik, A.; Teltch, B.; Wachs, A. W.; Shelef, G.; Nir, I. a Levanon, D. (1987): "Effect of oxidants on microalgal flocculation." *Water Research* 21(5), 533-539.
- Takaara, T.; Sano, D.; Konno, H. a Omura, T. (2007): "Cellular proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride." *Water Research*, 41(8), 1653-1658.
- Tang, X.; Zheng, H.; Gao, B.; Zhao, C.; Liu, B.; Chen, W. a Guo, J. (2017): "Interactions of specific extracellular organic matter and polyaluminium chloride and their roles in the algae-polluted water." *Journal of Hazardous Materials* 332, 1-9.
- Tobiason, J. E.; Reckhow, D. A. a Edzwald, J. K. (1995): "Effects of ozonation on optimal coagulant dosing in drinking-water treatment." *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 44(3), 142-150.
- van der Westhuizen, A. J.; Eloff, J. N. (1985): "Effect of temperature and light on the toxicity and growth of the blue-green alga *Microcystis aeruginosa* (UV-006)." *Planta* 163(1), 55-59.
- Van Wychen, S.; Long, W.; Black, S. K. a Laurens, L. M. (2017): "MBTH: A novel approach to rapid, spectrophotometric quantitation of total algal carbohydrates." *Analytical biochemistry* 518, 90-93.
- Vandamme, D.; Beuckels, A.; Vadelius, E.; Depraetere, O.; Noppe, W.; Dutta, A.; Foubert, I.; Laurens, L. a Muylaert, K. (2016): "Inhibition of alkaline flocculation by algal organic matter for *Chlorella vulgaris*." *Water Research* 88, 301-307.
- Vandamme, D.; Foubert, I.; Fraeye, I. a Muylaert, K. (2012): "Influence of organic matter generated by *Chlorella vulgaris* on five different modes of flocculation." *Bioresource Technology* 124, 508-511.
- Villacorte, L. O.; Ekowati, Y.; Neu, T. R.; Kleijn, J. M.; Winters, H.; Amy, G.; Schippers, J. C. a Kennedy, M. D. (2015): "Characterisation of algal organic matter produced by bloom-forming marine and freshwater algae. " *Water Research*, 73, 216-230.

Vyhláška č. 252/2004 Sb. kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. In: ASPI [právní informační systém]. Praha: Wolters Kluwer ČR [vid. 2015-03-26].

Wang, L.; Qiao, J.; Hu, Y.; Wang, L.; Zhang, L.; Zhou, Q.; Gao, N. (2013): "Pre-oxidation with KMnO<sub>4</sub> changes extra-cellular organic matter's secretion characteristics to improve algal removal by coagulation with a low dosage of polyaluminium chloride." *Journal of Environmental Sciences (China)* 25(3), 452-459.

Widrig, D. L.; Gray, K. A. a McAuliffe, K.S. (1996): "Removal of algal-derived organic material by preozonation and coagulation: monitoring changes in organic quality by pyrolysis-GC-MS." *Water Research* 30(11), 2621-2632.

Wyatt, N. B.; Gloe, L. M.; Brady, P. V.; Hewson, J. C.; Grillet, A. M.; Hankins, M. G. a Pohl, P. I. (2012): "Critical Conditions for Ferric Chloride-Induced Flocculation of Freshwater Algae." *Biotechnology and Bioengineering* 109(2), 493-501.

Xie, P.; Ma, J.; Fang, J.; Guan, Y.; Yue, S., Li, X. a Chen, L. (2013): "Comparison of permanganate preoxidation and preozonation on algae containing water: cell integrity, characteristics, and chlorinated disinfection byproduct formation. " *Environmental science & technology*, 47(24), 14051-14061.

Xie, Y. (2016): "Disinfection byproducts in drinking water: Formation, analysis, and control." CRC press.

Yeh, K. L.; Chang, J. S. (2012): "Effects of cultivation conditions and media composition on cell growth and lipid productivity of indigenous microalga *Chlorella vulgaris*." *Bioresource Technology* 105, 120–127.

Zhang, X. J.; Chen, C.; Ding, J. Q.; Hou, A.; Li, Y.; Niu, Z. B.; Su, X. Y.; Xu, Y. J. a Laws, E. A. (2010): "The 2007 water crisis in Wuxi, China: analysis of the origin". *Journal of Hazardous Materials* 182(1-3), 130-135.

Zhang, X.; Amendola, P.; Hewson, J. C.; Sommerfeld, M. a Hu, Q. (2012): "Influence of growth phase on harvesting of *Chlorella zofingiensis* by dissolved air flotation." *Bioresource Technology* 116, 477-484.

Zhang, X.; Fan, L. a Roddick, F. A. (2014): "Feedwater coagulation to mitigate the fouling of a ceramic MF membrane caused by soluble algal organic matter." *Separation and Purification Technology* 133, 221-226.