

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

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



**ADSORPCE AMINOKYSELIN
PRODUKOVANÝCH FYTOPLANKTONEM
NA AKTIVNÍM UHLÍ**

**ADSORPTION OF AOM AMINO ACIDS
ONTO ACTIVATED CARBON**

Lenka Čermáková

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

květen 2015

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

V Praze dne 30. 4. 2015

Lenka Čermáková

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

Obsah

Abstrakt	6
Seznam použitých zkratk	8
Seznam veličin	10
1 Úvod.....	12
2 Rešeršní část	14
2.1 Aktivní uhlí	14
2.1.1 Výroba a reaktivace aktivního uhlí	14
2.1.2 Typy aktivního uhlí a jejich použití	15
2.1.3 Druhy pórů aktivního uhlí a jejich funkce	16
2.1.4 Struktura a chemismus povrchu aktivního uhlí.....	17
2.1.5 Povrchový náboj aktivního uhlí	18
2.2 Adsorpce	19
2.2.1 Typy adsorpce na aktivním uhlí.....	20
2.2.2 Faktory adsorpce na aktivním uhlí.....	21
2.2.3 Interakce při adsorpci na aktivním uhlí.....	23
2.2.4 Adsorpční rovnováha a adsorpční izotermy.....	26
2.2.5 Kinetika adsorpce.....	30
2.3 Přírodní organické látky	32
2.3.1 AOM v povrchových vodách	32
2.3.2 AOM při úpravě vody	35
2.3.3 Adsorpce AOM na aktivním uhlí.....	37
2.3.4 Vliv AOM AMK na úpravu vody a jejich adsorpce na AC.....	41
3 Materiály a metodika	45
3.1 Charakterizace adsorbentu	45
3.1.1 Analýza povrchu aktivního uhlí a velikostní distribuce pórů	45
3.1.2 Stanovení povrchového náboje aktivního uhlí.....	45

3.2 Charakterizace adsorbátu	46
3.2.1 Aminokyseliny	46
3.2.2 Analýza rozpuštěného organického uhlíku	48
3.3 Adsorpční experimenty	48
3.3.1 Rovnovážné adsorpční experimenty a modelování dat	48
3.3.2 Kinetické adsorpční experimenty a modelování dat	49
4 Výsledky a diskuse	51
4.1 Charakterizace adsorbentu	51
4.1.1 Analýza povrchu aktivního uhlí a velikostní distribuce pórů	51
4.1.2 Povrchový náboj aktivního uhlí	52
4.2 Charakterizace adsorbátu	54
4.3 Adsorpční experimenty	54
4.3.1 Rovnovážné adsorpční experimenty	54
4.3.2 Rovnovážné adsorpční experimenty s iontovou silou	65
4.3.3 Kinetické adsorpční experimenty	70
4.3.4 Kinetické adsorpční experimenty s iontovou silou	72
5 Závěr	76
6 Praktický význam výsledků práce	78
7 Literatura	80

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá účinností a faktory ovlivňujícími adsorpci koagulací obtížně odstranitelných AOM (Algal Organic Matter) aminokyselin (AMK) argininu (Arg), fenylalaninu (Phe) a kyseliny asparagové (Asp) na granulovaném aktivním uhlí (GAC) Picabiol 12x40 (PIC). Pomocí rovnovážných a kinetických testů bylo prokázáno, že účinnost adsorpce vybraných AMK je závislá na struktuře jejich molekuly a charakteru funkčních skupin jejich postranního řetězce, a dále především na hodnotě pH roztoku, která určuje charakter a velikost náboje AMK i povrchu GAC. Naopak vliv iontové síly (IS) roztoku měl na adsorpci AMK, oproti původním předpokladům, poměrně malý vliv. Adsorpční účinnost Arg se zvyšovala s rostoucím pH a maxima dosáhla při pH 9, kdy jsou AMK a GAC nabitý opačně, a dochází tak k přitažlivým elektrostatickým interakcím. V případě Asp adsorpce na PIC prakticky vůbec neprobíhala. Důvodem je skutečnost, že při všech experimentálních podmínkách nesly molekuly Asp i povrch PIC shodný záporný náboj. To vedlo k silným elektrostatickým repulzím mezi Asp a PIC, které bránily účinné adsorpci. V případě Phe bylo zjištěno, že míra adsorpce s rostoucím pH klesá, nejvyšší adsorpční účinnosti tak bylo dosaženo při pH 5. Hlavním adsorpčním mechanismem byly s ohledem na opačné náboje Phe a použitého GAC opět elektrostatické interakce. U Phe byl navíc popsán také vliv hydrofobních interakcí, které se projevují především při vyšších počátečních koncentracích adsorbátu. Obecně je pak možné konstatovat, že adsorbované množství AOM aminokyselin roste s jejich zvyšující se počáteční koncentrací v roztoku. Vliv IS na účinnost adsorpce se projevily především u AMK Arg, kdy účinnost adsorpce klesá s rostoucí hodnotou IS. Zvýšení iontové síly na 0,3 M přidáním NaCl způsobilo oslabení přitažlivých elektrostatických sil a pokles adsorpční účinnosti o cca 50 %. V případě Phe a Asp vliv IS na adsorpci prokázán nebyl.

Klíčová slova

Adsorpce; organické látky produkované fytoplanktonem (AOM – Algal Organic Matter); arginin; fenylalanin; kyselina asparagová; granulované aktivní uhlí (GAC – Granular Activated Carbon).

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the efficiency and factors affecting the adsorption of AOM (Algal Organic Matter) amino acids (AAs) arginine (Arg), phenylalanine (Phe) and aspartic acid (Asp) onto granular activated carbon (GAC) Picabiol 12x40 (PIC). The efficiency of AOM AAs removal was studied in laboratory equilibrium and kinetic experiments and it was shown that the adsorption efficiency of the selected AAs is dependent on the structure of the molecule of AAs and the nature of the functional groups of their side chain, and more particularly to solution pH, which determines the nature and size and surface charge of AAs and GAC. In contrast to this, the ionic strength (IS) of solution had relatively low effect on the AAs adsorption. Arg adsorption efficiency increased with increasing pH and reached a maximum at pH 9, where AAs and GAC were oppositely charged, and this leads to attractive electrostatic interactions. In the case of Asp adsorption on PIC practically did not work. The reason is that under all experimental conditions Asp molecules and the surface of the PIC carried identical negative charge. This led to the strong electrostatic repulsion between Asp and PIC which prevented effective adsorption. In the case of Phe the adsorption decreases with increasing pH. Maximum adsorption efficiency of Phe was achieved at pH 5. The electrostatic interactions were also determined as the main adsorption mechanism of Phe onto PIC. On the other hand, the adsorption of Phe was enhanced by hydrophobic interaction, that appear mainly at higher initial concentrations of the adsorbate. Generally, it can be stated that the adsorbed amount increases with increasing initial concentration of AOM AAs in the solution. Effect of the IS on efficiency of AAs adsorption was observed mainly for Arg, when efficiency of adsorption decreases with increasing values of the IS. Increasing the ionic strength from 0,01 to 0,3 M caused a screening of the electrostatic attractive force and a decrease of the adsorption efficiency of about 50%. In the case of Phe and Asp the influence of the IS was not approved on the adsorption.

Keywords

Adsorption; algal organic matter (AOM – Algal Organic Matter); arginine; phenylalanine; aspartic acid; granular activated carbon (GAC – Granular Activated Carbon).

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AC/GAC/PAC – activated carbon/granular activated carbon/powdered activated carbon
(aktivní uhlí/granulované aktivní uhlí/práškové aktivní uhlí)

AMK – aminokyselina

AOM (Algal Organic Matter) – organické látky produkované fytoplanktonem

Arg – arginin

Asp – kyselina asparagová

BET – Brunauer–Emmett–Teller

COM (Cellular Organic Matter) – celulární organické látky

Da – Dalton (jednotka molární hmotnosti)

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

DOC (Dissolved Organic Carbon) – rozpuštěný organický uhlík

EOM (Extracellular Organic Matter) – extracelulární organické látky

FTL830 – Filtrasorb TL 830

F400 – Filtrasorb 400

Gly – glycin

HAAs (haloacetic acids) – halogenderiváty kyseliny octové

His – histidin

IC (Inorganic Carbon, koncentrace anorganického uhlíku) – anorganický uhlík

IEF – izoelektrická fokusace

IOM (Intracellular Organic Matter) – intracelulární organické látky

IS – iontová síla

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) – Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii

Leu – leucin

Lys – lysin

MF – mikrofiltrace

N1240 – Norit 1240

NOM (Natural Organic Matter) – přírodní organické látky

PaCl – polyaluminum chlorid

pH_{NBN} [-] – pH nulového bodu náboje (pH_{PZC} – pH Point of Zero Charge)

PIC – Picabiol 12x40

Phe – fenylalanin

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

Ser – serin

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

TC (Total Carbon, koncentrace celkového uhlíku) – celkový uhlík

THMs (trihalomethanes) - trihalogenmetany

TOC (Total Organic Carbon, koncentrace celkového organického uhlíku) – celkový organický uhlík

VDP – velikostní distribuce pórů

vdW – van der Waalsovy síly

SEZNAM VELIČIN

A [l.g^{-1}] – konstanta pro výpočet Redlich-Petersonovy izotermy

a_m [mg.g^{-1}] – maximální množství adsorbátu potřebné k pokrytí adsorbentu monovrstvou

α_E [mg (g.min)^{-1}] – počáteční rychlost adsorpce

B [l.mg^{-1}] – konstanta pro výpočet Redlich-Petersonovy izotermy

b [l.mg^{-1}] – parametr charakterizující energii adsorpce pro daný adsorbent, adsorbát a teplotu

β_E [g.mg^{-1}] – rozsah pokrytí povrchu (surface coverage) adsorbentu

C [-] – konstanta pro výpočet BET izotermy

C_0 [mg.l^{-1}] – počáteční koncentrace COM peptidů v roztoku

C_e [mg.l^{-1}] – rovnovážná koncentrace COM peptidů v roztoku

E [kJ.mol^{-1}] – energie adsorpce

g [-] – konstanta pro výpočet Redlich-Petersonovy izotermy

ΔG_{ads} [J] – energie adsorpce

ΔG_{el} [J] – adsorpční energie elektrostatických sil

ΔG_{neel} [J] – adsorpční energie neelektrostatických sil

$[\text{H}^+]_i$ a $[\text{H}^+]_f$ [mol.l^{-1}] – počáteční (initial) a konečná (final) koncentrace H^+

k_1 [h^{-1}] – rychlostní konstanta pseudo 1. řádu

k_2 [g (mg.h)^{-1}] – rychlostní konstanta pseudo 2. řádu

K_f [$(\text{mg.g}^{-1})(\text{l.mg}^{-1})^{1/n}$] – konstanta charakterizující adsorpční kapacitu

K_{Te} [l.g^{-1}] – Temkinova rovnovážná vazebná konstanta

k_{Te} [J.mol^{-1}] – Temkinova konstanta

K_{pi} [$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$] – rychlost vnitřočástečkové difúze

m [kg] – hmotnost vzorku

MH [kDa] – molekulová hmotnost

n [-] – parametr závislý na typu adsorbentu, adsorbátu a teplotě

N_t [mol.l^{-1}] – normalita titračního činidla

$[\text{OH}^-]_i$ a $[\text{H}^-]_f$ [mol.l^{-1}] – počáteční (initial) a konečná (final) koncentrace H^+

pH [-] – záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů

pI [-] – izoelektrický bod

pK [-] – disociační konstanta (pK1, pK2, pK3)

pKa [-] – disociační konstanta kyseliny

p_{rel} [Pa] – relativní tlak

Q [$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$] – povrchový náboj

q_e [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] – povrchová koncentrace adsorbátu na GAC [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]

q_t [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] – povrchová koncentrace adsorbátu na GAC v čase t

R ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$) – univerzální plynová konstanta

R^2 [-] – koeficient determinace

r_p [m] – poloměr částice

S_{BET} [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$] – specifický povrch stanovený metodou dle Brunauera, Emmetta a Tellera

S_{mezo} [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$] – povrch mezopórů

T [K] – absolutní teplota

t [h] – čas

u [-] – počet vrstev, které se mohou adsorbovat na jedné straně póru adsorbentu, než dojde k setkání s vrstvou adsorbovanou na protilehlé straně

V [l] – objem roztoku

V_0 [l] – počáteční objem roztoku

V_{mikro} [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$] – objem mikropórů

V_t [l] – objem přidaného titračního činidla

V_{total} [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$] – celkový objem pórů

1 ÚVOD

Významný podíl příměsí přirozeně se vyskytujících v povrchových vodách představují přírodní organické látky (NOM – Natural Organic Matter). Při využívání povrchových vod jako zdrojů pro výrobu pitné vody se tyto látky projevují mnoha negativními vlastnostmi a mohou způsobovat značné zatížení technologické linky úpravy vody (Zhang a kol., 2013a,b). Z hlediska složení jsou NOM složitou směsí řady organických látek různého původu a charakteru, s odlišnou strukturou, velikostí a molekulovou hmotností (Newcombe a Drikas, 1997; Pelekani a Snoyeink, 1999; Pivokonský a kol., 2006, 2014; Henderson a kol., 2008b; Šafaříková a kol., 2013). Představovány jsou látkami huminovými (fulvokyseliny a huminové kyseliny) a nehuminovými, tzv. AOM (AOM – Algal Organic Matter). AOM jsou tvořeny zejména proteiny a polysacharidy, které se do vody uvolňují převážně ve vegetačním období v souvislosti s činností a následným úhynem sinic a řas. AOM přítomné v surové vodě negativně ovlivňují proces koagulace (Pivokonský a kol., 2006, 2012, 2014; Šafaříková a kol., 2013), způsobují zanášení membránových filtrů (Her a kol., 2004; Amy a kol., 2008; Qu a kol., 2012; Zhang a kol., 2013a,b), inhibují adsorpci mikropolutantů na AC (Hnaťuková a kol., 2011) a v neposlední řadě jsou prekursory karcinogenních vedlejších produktů desinfekce vody (Nguyen a kol., 2005; Kim a Yu, 2005; Hong a kol., 2008; Huang a kol., 2009; Fang a kol., 2010; Li a kol., 2012). Jsou zdrojem nepříjemných pachů a pachutí a ovlivňují barvu vody (Froese a kol., 1999; Freuze a kol., 2005; Li a kol., 2012). Kromě toho AOM obsahují i řadu toxických sloučenin, především tzv. sinicové toxiny (např. mikrocystin, nodularin) (Sivonen a Jones, 1999). Právě z výše uvedených důvodů mají AOM značný dopad na proces úpravy vody a zásadní vliv na kvalitu pitné vody. Nejběžnějším způsobem odstranění AOM při úpravě vody je jejich koagulace/flokulace. Doposud se touto problematikou zabývala řada studií s cílem objasnit mechanismy interakcí AOM s produkty hydrolyzy koagulačních činidel a popsat je tak, aby za účelem dosažení minimálních zbytkových koncentrací AOM v upravené vodě bylo možné proces koagulace optimalizovat (Pivokonský a kol., 2012; Šafaříková a kol., 2013). Na základě těchto studií bylo např. zjištěno, že zatímco vysokomolekulární složku AOM lze po optimalizaci procesu koagulace odstranit zcela, nízkomolekulární sloučeniny vykazují téměř nulovou účinnost odstranění. Z tohoto důvodu je nutné zavedení dalšího stupně úpravy vody, který by následnou doupravou zajistil účinné odstranění i této nízkomolekulární složky. Jako velice účinná se jeví metoda adsorpce na AC (AC – Activated Carbon) (Kopecká

a kol., 2014). Proces adsorpce je však velice složitý, je výsledkem souhry mnoha mechanismů a interakcí a ovlivňuje ho celá řada faktorů. Při jeho využití jako dalšího stupně úpravy vody je nutné tyto mechanismy a faktory identifikovat a co nejlépe popsat tak, aby účinnost odstranění nízkomolekulární koagulací neeliminovatelné složky AOM byla co nejvyšší.

Cíle diplomové práce:

Hlavní cíl:

Posouzení a zhodnocení účinnosti adsorpce aminokyselin produkovaných fytoplanktonem na granulovaném aktivním uhlí při úpravě pitné vody.

Dílčí cíle:

- Určení texturních a strukturních charakteristik (velikostní distribuce pórů, specifický povrch) a povrchového náboje vybraného granulovaného uhlí.
- Objasnění vlivu pH a iontové síly roztoku na účinnost adsorpce aminokyselin produkovaných fytoplanktonem na granulovaném aktivním uhlí.
- Popis mechanismů a interakcí podílejících se na adsorpci aminokyselin produkovaných fytoplanktonem na granulovaném aktivním uhlí.

Předpoklady:

Na adsorpci aminokyselin produkovaných fytoplanktonem mají s ohledem na jejich velikost (molekulovou hmotnost) a povrchový náboj zásadní vliv především elektrostatické interakce. Ty v případě rozdílného náboje granulovaného aktivního uhlí a aminokyselin umožňují jejich účinnou adsorpci. Naopak v případě, kdy povrch adsorbentu a aminokyseliny mají rozdílný náboj, dochází díky této skutečnosti silným elektrostatickým repulzím, které brání adsorpci aminokyselin na povrchu granulovaného aktivního uhlí. Z dalších možných interakcí lze předpokládat, s ohledem na hydrofobní charakter některých aminokyselin (fenylalanin), vliv hydrofobních interakcí. Za předpokladu, že hlavním dominantním mechanismem adsorpce budou přitažlivé elektrostatické interakce, projeví se vliv růstu iontové síly jejich potlačením, a dojde tak ke snížení adsorpční účinnosti.

2 REŠERŠNÍ ČÁST

Práce se zabývá adsorpcí aminokyselin (AMK) obsažených v organických látkách produkovaných fytoplanktonem, tzv. AOM (AOM – Algal Organic Matter), na aktivním uhlí při úpravě pitné vody. Aktivní uhlí (AC – Activated Carbon) (adsorbent) a jeho vlastnosti jsou detailně rozebrány v kapitole 2.1. V kapitole 2.2 je popsán proces adsorpce. Charakterem AOM (adsorbát) se podrobně zabývá kapitola 2.3.

2.1 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí (AC – Activated Carbon) je uhlíkatý organický adsorbent s velmi vyvinutou vnitřní pórovitou strukturou a velkým specifickým povrchem (Newcombe, 2006). Jednotlivé druhy aktivního uhlí se liší svými vlastnostmi především v závislosti na typu použité výrobní suroviny a způsobu následné aktivace (složení aktivační atmosféry, doba a teplota aktivačního procesu) adsorbentu (Bjelopavlic a kol., 1999). Značná adsorpční kapacita aktivního uhlí je způsobena velikostí plochy jeho vnitřního povrchu, která se pohybuje v rozmezí 800-1500 m².g⁻¹ (Bansal a Goyal, 2005).

2.1.1 Výroba a reaktivace aktivního uhlí

Aktivní uhlí může být vyrobeno z nejrůznějších přírodních i syntetických materiálů. Předpokladem vhodnosti výrobního materiálu je vysoký obsah uhlíku a co nejnižší koncentrace anorganických příměsí (Knappe, 2006). Nejčastějšími výchozími surovinami pro výrobu AC používaného pro vodárenské účely jsou černé, hnědé a dřevěné uhlí, rašelina, lignit, dřevo anebo např. i kokosové skořápky a kosti. Materiál, ze kterého je uhlí vyrobeno, má zásadní vliv na strukturu AC a poměr jednotlivých typů pórů (Knappe, 2006, Newcombe, 2006). Největší podíl mikropórů nalezneme u aktivního uhlí vyráběného z kokosových skořápek, naopak makropóry jsou v největší míře zastoupeny u AC původem ze dřeva (Newcombe, 2006).

Proces výroby AC sestává ze dvou základních kroků – karbonizace a aktivace. Při karbonizaci, prvním stupni výrobního procesu AC, probíhá spalování suroviny za nepřístupu vzduchu (tzv. pyrolýza) při teplotě do 800 °C (Knappe, 2006; Newcombe, 2006). Dochází tepelnému rozkladu, při kterém se z výchozího materiálu odstraňují těkavé příměsí a neuhlíkaté prvky (Bansal a Goyal, 2005). Uhlík se následně seskupuje do krystalitů, základních stavebních jednotek AC a volný prostor mezi nimi vyplňují zbytky nežádoucích dehtových látek (Newcombe, 2006; Knappe, 2006).

Po karbonizaci následuje aktivace. Probíhá obvykle za vysokých teplot (800-1100 °C) (Knappe, 2006) a z produktu karbonizace jsou při ní odstraňovány nežádoucí příměsi za účelem zdokonalení mikropórovité struktury a zvětšení vnitřního specifického povrchu (Bansal a Goyal, 2005). Obecně lze rozlišit aktivační proces fyzikální a chemický. Fyzikální aktivace spočívá v ošetření produktu karbonizace prostřednictvím vodní páry, vzduchu, CO₂, O₂ nebo jiných vhodných činidel. Naopak při chemické aktivaci se pro vytvoření AC s dobře vyvinutou vnitřní strukturou využívá anorganických chemických látek, např. H₃PO₄, H₂SO₄, nebo ZnCl₂ (Mohan a Singh, 2005).

Po určité době používání dochází k vyčerpání adsorpční kapacity AC. V takovém případě je nutné uhlí vyměnit či reaktivovat. K nejčastějším způsobům regenerace AC patří tepelná reaktivace zahrnující obvykle čtyři fáze – sušení, pyrolýzu adsorbátu, opětovnou aktivaci (prostřednictvím vodní páry, vzduchu, CO₂, O₂) a hašení ve vodě. Využít lze ale i reaktivace chemické, biologické, elektrochemické či katalytické. V průběhu procesu reaktivace jsou z aktivního uhlí odstraňovány adsorbované látky a obnovuje se jeho vnitřní struktura (Kopecký, 2003).

2.1.2 Typy aktivního uhlí a jejich použití

Vhledem k různorodým účelům použití se v současné době vyrábí několik typů aktivního uhlí. Dle tvaru a velikosti částic rozlišujeme aktivní uhlí práškové, granulované (zrněné), extrudované (válečkové) a tkaninové (Kopecký, 2003). Pro vodárenské účely (úprava chuti vody, odstraňování zápachu, organických polutantů a kovů) se nejčastěji používá prášková a granulovaná forma aktivního uhlí (Newcombe a Drikas, 1997; Pelekani a Snoeyink, 1999; Newcombe, 2006). Jejich použití však nachází uplatnění například i při čištění průmyslových odpadních vod. Extrudované a tkaninové aktivní uhlí se pak využívá hlavně při čištění plynné fáze (vzduch a plyny v chemickém průmyslu) (Kopecký, 2003).

Práškové aktivní uhlí – PAC (Powdered Activated Carbon) tvoří jemné částice o průměru 10 – 100 µm. Jeho použití je obvyklé při sezónním či přechodném zhoršení kvality upravované vody vlivem zvýšených koncentrací znečišťujících látek jako jsou NOM (Natural Organic Matter), AOM (Algal Organic Matter) včetně sinicových toxinů, látky ovlivňujících chuť a pesticidy (Newcombe, 2006). Dávkuje se před koagulací, spolu s koagulačními činidly nebo během usazovací fáze ještě před pískovou filtrací přímo do upravované vody. Jeho výhodou je možnost okamžitého použití bez

nutnosti změny technologického postupu. Nevýhody představuje nutnost odstranění uhlí z upravované vody (způsobuje nežádoucí zbarvení vody) a nemožnost jeho následné regenerace (znovuvyužití) vzhledem ke skutečnosti, že je po použití odveden spolu s prací vodou nebo usazeným kalem (Newcombe, 2006).

Granulované aktivní uhlí – GAC (Granular Activated Carbon) je tvořeno většími částicemi než PAC. Typický průměr částic GAC se pohybuje v rozmezí 0,4-2,5 mm. Na rozdíl od PAC se GAC používá kontinuálně jako finální stupeň úpravy vody po koagulaci a před jejím hygienickým zabezpečením. Nejčastěji jsou jím plněny různé typy filtrů a adsorbérů, které tvoří běžnou součást technologické linky úpravy pitné vody. Výhodou je možnost jeho regenerace po vyčerpání adsorpční kapacity a opětovné použití. Životnost GAC je přesto omezená a závisí především typu a množství odstraňovaných látek (Newcombe, 2006).

2.1.3 Druhy pórů aktivního uhlí a jejich funkce

Aktivní uhlí obsahuje póry různých velikostí a tvarů (obr. 1). Jejich počet a především poměr jednotlivých druhů pórů mají zásadní vliv na vlastnosti aktivního uhlí (Bjelopavlic a kol., 1999; Newcombe, 2006). Podle velikosti na mikropóry, mesopóry a makropóry (Lastoskie a kol., 1993; Pelekani a Snoeyink, 1999). Každá z uvedených skupin pórů hraje při procesu adsorpce specifickou roli.

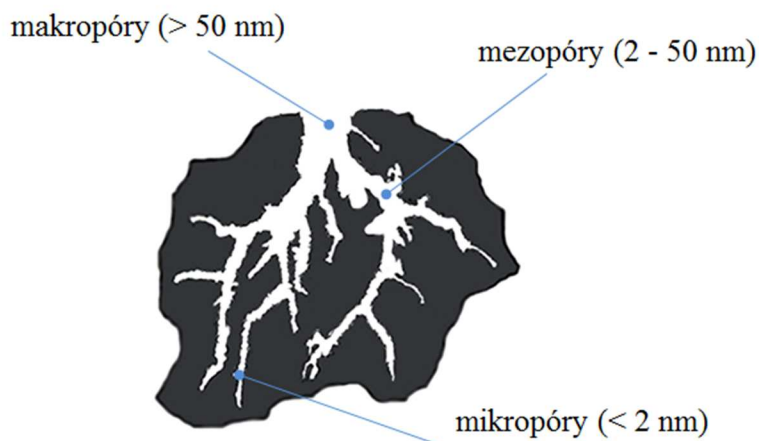
Mikropóry mají průměr do 2 nm a tvoří převážnou část (obvykle více než 90 %) celkového povrchu adsorbentu (Pelekani a Snoeyink, 1999; Bansal a Goyal, 2005). Odehrává se zde samotný proces adsorpce. Adsorpční energie je zde mnohem vyšší v porovnání s mesopóry nebo neporézním povrchem, a to v důsledku překrývání adsorpčních sil z protilehlých stěn mikropórů (Bansal a Goyal, 2005). Někdy jsou v odborné literatuře mikropóry dále rozdělovány na primární (< 0,8 nm) a sekundární (0,8-2 nm) (Newcombe, 2006).

Póry s velikostí v rozmezí 2-50 nm se nazývají mesopóry a mají dvojí funkci. Jejich prostřednictvím je zajišťován transport polutantů k mikropórům a také v nich probíhá částečná adsorpce. Plocha mesopórů obvykle nepřesahuje více jak 5 % celkové plochy aktivního uhlí (Bansal a Goyal, 2005).

Póry, jejichž velikost přesahuje 50 nm, se označují jako makropóry. Pro samotný proces adsorpce nemají značný význam, a to z důvodu jejich velmi malého podílu na ploše povrchu AC. Makropóry se chovají jako transportní kanály. Jejich funkce spočívá

v zajišťování průchodu adsorbátu do vnitřního prostoru aktivního uhlí (Bansal a Goyal, 2005).

Mesopóry a makropóry se někdy souhrnně označují jako transportní póry (Newcombe, 2006).



Obr. 1 Schematická struktura aktivního uhlí

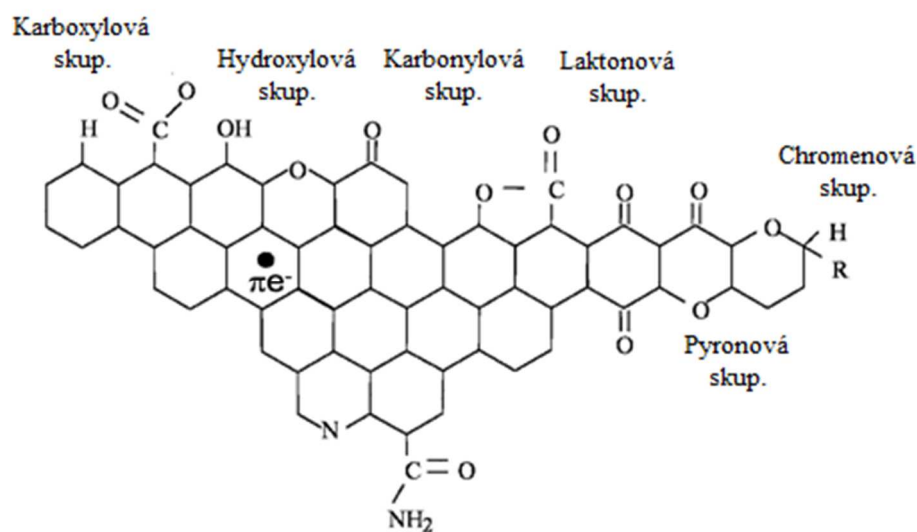
2.1.4 Struktura a chemismus povrchu aktivního uhlí

Strukturou se aktivní uhlí velmi podobá grafitu. Jednotlivé uhlíkové atomy jsou začleněny do vzájemně propojených šestiúhelníků, které následně tvoří tzv. mikrokrystality. Jejich uspořádáním poté vznikají jednotlivé basální vrstvy, jež jsou vzájemně poutány slabými van der Waalsovými silami (Faust a Aly, 1998; Bansal a Goyal, 2005).

Kromě atomů uhlíku (85-95 %) může aktivní uhlí obsahovat i další prvky, jako je kyslík, vodík, dusík a síra. Jejich obsah se liší v závislosti na zdrojovém materiálu použitém k výrobě aktivního uhlí a na způsobu a průběhu aktivace (Bansal a Goyal, 2005). Bylo zjištěno, že aktivní uhlí obsahuje cca 88 % C, 6-7 % O, 1 % S, 0,5 % H a 0,5 % N, zbytek tvoří minerální látky, např. popel (Bansal a Goyal, 2005; Knappe, 2006). Nicméně obsah kyslíku se ale může pohybovat ve velmi širokém rozmezí 1-20 % (Knappe, 2006). Některé prameny uvádí dokonce jeho podíl až 25 % (Bansal a Goyal, 2005). Dále aktivní uhlí může obsahovat stopová množství Cl, Na, K, P, Si, Al, Fe. Atomy všech zmíněných prvků se vyskytují zvláště na okrajích basálních ploch, kde jsou součástí různých funkčních skupin (obr. 2) (Knappe, 2006; Newcombe, 2006).

Chemické vlastnosti povrchu aktivního uhlí jsou určovány především funkčními skupinami obsahujícími atom kyslíku, které vznikají v průběhu aktivace interakcemi

s použitými oxidačními činidly (Newcombe, 2006). Na povrchu aktivního uhlí můžeme nalézt povrchové funkční skupiny kyselého, bazického, ale i neutrálního charakteru, viz obr. 2. Nejvíce zastoupené jsou kyselé povrchové funkční skupiny (např. karboxylové, fenolové, laktonové, laktolové), které se na povrchu AC tvoří v důsledku aktivace při teplotách v rozsahu cca 200-700 °C (Bansal a Goyal, 2005; Knappe, 2006). Tyto skupiny mají schopnost snižovat pH roztoků, činí povrch AC hydrofilním a polárním, a celkově tak udělují povrchu uhlí kyselý charakter (z roztoku přednostně adsorbují zásady). K formaci bazických funkčních skupin (např. ketonová, chromenového a pyronového typu) dochází při aktivaci při teplotě cca 1000 °C. Ve srovnání s kyselými skupinami tyto skupiny pH roztoků zvyšují a přednostně adsorbují kyseliny (Bansal a Goyal, 2005; Knappe, 2006; Newcombe, 2006). Původ bazického charakteru povrchu AC není dosud zcela objasněn a je předmětem diskuze. Objevují se názory, že bazické vlastnosti povrchu AC mohou být způsobeny nejen přítomností bazických kyslíkových skupin, ale například i přítomností skupin obsahujících atom dusíku, vysokou hustotu delokalizovaných π -elektronů nebo anorganickými nečistotami (oxidy kovů) (Barton a kol, 1997; Mangun a kol, 2001; Montes-Morán a kol, 2004).

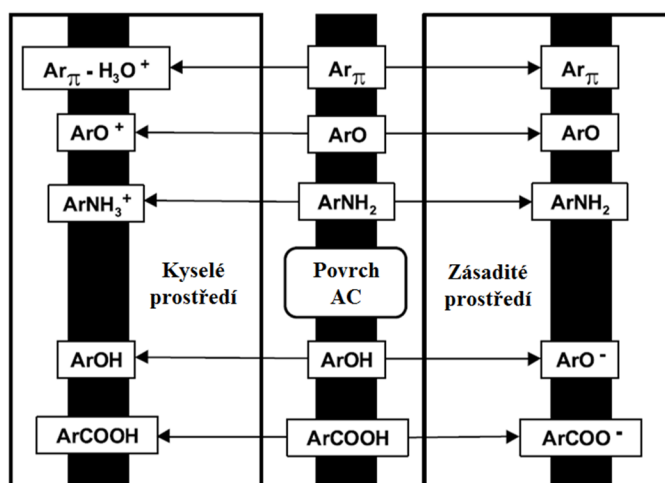


Obr. 2 Funkční skupiny na povrchu aktivního uhlí (Bandosz, 2006)

2.1.5 Povrchový náboj aktivního uhlí

Ve vodném prostředí se vlivem disociace povrchových funkčních skupin nebo adsorpce iontů z roztoku stává aktivní uhlí nositelem povrchového náboje (obr. 3). Vše přitom závisí na hodnotě pH roztoku, velikosti jeho iontové síly a na kvalitě a kvantitě

funkčních skupin (Knappe, 2006; Marsh a Rodriguez-Reinoso, 2006). Negativní náboj AC je způsoben přítomností převážně kyselých funkčních skupin (odštěpují ionty H^+). Pozitivní náboj AC je naopak dán jeho schopností ionty H^+ z roztoku poutat. Schopnost poutat ionty H^+ z roztoku je způsobena především přítomností bazických kyslíkatých komplexů, delokalizovaných π -elektronů nebo dusíkatých heteroatomů (Bjelopavlic a kol, 1999; Moreno-Castila, 2004). Při dosažení pH, kdy je počet kladně a záporně nabitých funkčních skupin vyrovnaný, je celkový náboj na povrchu AC nulový. Tuto hodnotu pH označujeme jako pH nulového bodu náboje (pH_{NBN}). Při hodnotách $pH > pH_{NBN}$ převažují na povrchu uhlí záporně nabitě funkční skupiny a jeho celkový náboj je záporný. Naopak v případě, kdy je hodnota pH nižší než hodnota pH_{NBN} , bude celkový povrchový náboj v důsledku převahy kladně nabitých funkčních skupin kladný (Bansal a Goyal, 2005).



Obř. 3 Disociace funkčních skupin na povrchu AC v závislosti na pH (Moreno-Castilla, 2004)

2.2 Adsorpce

Adsorpce je proces, při kterém dochází k poklesu koncentrace dané látky (adsorbátu) a naopak se její koncentrace zvyšuje na povrchu jiné látky (adsorbentu) (Dabrowski, 2001; Bansal a Goyal, 2005). Z energetického hlediska jde o spontánní proces uskutečňující se v případě, že volná energie adsorpce, ΔG_{ads} , je negativní (Moreno-Castilla, 2004; Bansal a Goyal, 2005). Energie adsorpce (ΔG_{ads}) je dána charakterem interakcí mezi povrchem adsorbátu a adsorbentu. Tyto interakce dělíme na dvě základní skupiny: neelektrostatické působí mezi molekulami adsorbátu a bazálními

vrstvami adsorbentu (AC) a elektrostatické působí mezi ionty adsorbátu a nabitým povrchem adsorbentu (AC) (Moreno-Castilla, 2004; Knappe, 2006). Protože se v systému obvykle uplatňují oba typy interakcí společně, je výsledná adsorpční energie ΔG_{ads} dána vztahem (1):

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{neel}} + \Delta G_{\text{el}} \quad (1)$$

Protože je adsorpční energie neelektrostatických sil (ΔG_{neel}) vzhledem k přitažlivému charakteru vždy záporná, je výsledná ΔG_{ads} dána velikostí přitažlivých/odpudivých elektrostatických sil. (ΔG_{el}). Adsorpce bude probíhat pouze v případě, že $\Delta G_{\text{neel}} + \Delta G_{\text{el}} < 0$ (Newcombe a Drikas, 1997).

V praxi má adsorpce široké využití, a to zejména při odstraňování antropogenních i přírodních polutantů při úpravě pitné vody či při čištění vody odpadní. Jako adsorbenty se využívají různé materiály, např. zeolity, hydratované oxidy hliníku, silikagely. V technologii úpravy vody však zcela dominuje použití aktivního uhlí.

2.2.1 Typy adsorpce na aktivním uhlí

Podle mechanismu sil, kterým dochází k poutání adsorbátu na adsorbent (aktivní uhlí – AC), rozlišujeme dva hlavní typy adsorpce – fyzikální adsorpci a chemisorpci (Dabrowski, 2001; Bansal a Goyal, 2005). Někteří autoři uvádějí i další samostatnou kategorii adsorpce, kterou je tzv. iontová adsorpce (Bjelopavlic a kol., 1999). Fyzikální adsorpce je založena na poutání molekul adsorbované látky k povrchu AC prostřednictvím van der Waalsových sil. Jedná se o adsorpci nespecifickou, nevázanou na určitá místa adsorbentu. Na povrchu aktivního uhlí se proto může vytvořit až několik vrstev adsorbátu, čímž často bývá dosahováno značné adsorpční kapacity (Dabrowski, 2001). Fyzikální adsorpce je vratný proces (může docházet k uvolnění adsorbátu zpět do roztoku – desorpci), který je velmi rychlý a probíhá i za nízkých teplot blízkých se kritické teplotě adsorbované látky (Dabrowski, 2001; Bansal a Goyal, 2005).

Druhým typem adsorpce je chemisorpce. Od fyzikální adsorpce se liší v mnoha ohledech. Při chemisorpci dochází k poutání látek na povrchu adsorbentu výměnou či sdílením elektronů mezi AC a adsorbátem, tedy prostřednictvím vzniku chemické vazby (Bansal a Goyal, 2005). K jejímu vytvoření je však nutná určitá aktivační energie. Jedná se tedy o specifický proces, který probíhá pouze na určitých vazebných místech, tzv. aktivačních (aktivních) centrech, na povrchu AC. Adsorpční kapacita chemisorpce

je s ohledem na skutečnost, že adsorbované molekuly mohou na aktivačních centrech vytvářet pouze jedinou vrstvu, ve srovnání s fyzikální adsorpcí poměrně malá. Kvůli nutné přítomnosti nenulové aktivační energie je chemisorpce pomalá a vzhledem k tvorbě pevných chemických vazeb také ve většině případů nevratná (Dabrowski, 2001).

Dalším typem adsorpce je iontová adsorpce, nazývaná též výměna iontů, při které se uplatňují coulombovské (elektrostatické) síly (Bjelopavlic a kol., 1999). Disociací v roztoku vzniklé ionty se mohou vázat na povrch AC, a udělovat mu tak elektrický náboj (prostá iontová adsorpce), nebo dojde ke kompenzaci iontu navázaného na povrch AC uvolněním iontu z povrchu AC do roztoku (výměnná iontová adsorpce) (Dabrowski, 2001).

Při adsorpci na AC se však obvykle neuplatňuje pouze jeden mechanismus interakcí. Většinou dochází k jejich spolupůsobení, či může dokonce docházet i k přechodu od jednoho mechanismu k druhému (Quinlivan a kol., 2005). Adsorpce je výsledkem složité souhry mnoha mechanismů a procesů, jejichž identifikace je velmi nesnadná a závisí na vlastnostech roztoku a povrchu adsorbentu i adsorbátu.

2.2.2 Faktory adsorpce na aktivním uhlí

Adsorpce je výsledkem složité souhry mnoha mechanismů a procesů, jejichž identifikace je velmi nesnadná a závisí na vlastnostech roztoku a povrchu AC i adsorbátu. Průběh adsorpce ovlivňují následující faktory:

- a) charakter AC - velikostní distribuce pórů (VDP), struktura povrchu a jeho chemické vlastnosti (Ebie a kol., 2001; Newcombe, 2006).
- b) charakter adsorbátu - molekulová hmotnost a konformace molekuly, typ a rozmístění funkčních skupin, povrchový náboj, rozpustnost atd. (Moreno-Castilla, 2004; Newcombe, 2006).
- c) vlastnosti roztoku - hodnota pH, iontová síla (IS) a chemické složení (Newcombe a Drikas, 1997; Bjelopavlic a kol., 1999; Knappe, 2006)

Charakter AC

Účinnost adsorpce látky na daném AC je ovlivněna především hodnotou specifického povrchu a velikostní distribucí pórů (VDP), respektive jejím poměrem k molekulové hmotnosti adsorbátu. Bylo prokázáno, že molekuly adsorbátu mají tendenci adsorbovat se ve velikostně jim odpovídajících pórech. Důvodem je uplatnění většího počtu

kontaktních bodů mezi velikostně si odpovídajícími molekulami adsorbátu a póry AC (Hnaťuková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014). Jestliže jsou póry AC dostatečně velké pro nízkomolekulární (NM) i vysokomolekulární (VM) složku adsorbátu, je účinnost jejich adsorpce řízena především přímou kompeticí o adsorpční místa v pórech AC (Pelekani a Snoeyink, 1999; Ebie a kol., 2001). Je-li velikost mikropórů vhodná pro adsorpci nízkomolekulárních AOM, ale zároveň nedostatečná pro vysokomolekulární frakci, dochází k její adsorpci v mezopórech a tím následně k blokaci mikropórů (Pelekani a Snoeyink, 1999; Ebie a kol., 2001). Míra blokace je určena především dávkou AC a poměrem počátečních koncentrací NM a VM sloučenin (Ebie a kol., 2001). Kromě VDP je pak účinnost adsorpce z hlediska vlastností AC určena především charakterem a množstvím funkčních skupin na jeho povrchu, jejichž disociace vlivem pH určuje celkový povrchový náboj AC (viz kap. 2.1.5). Ten má potom přímý vliv na interakce probíhající mezi molekulami obou účastníků adsorpce (Moreno-Castilla, 2004).

Charakter adsorbátu

Na adsorpci má z hlediska vlastností adsorbátu vliv především molekulová hmotnost, respektive velikost molekul a charakter povrchových funkčních skupin. Obecně lze říci, že účinnost adsorpce na AC roste s klesající molekulovou hmotností adsorbátu (Kim a Yu, 2006; Hnaťuková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014). Zároveň hraje při adsorpci velmi významnou roli konformace adsorbovaných molekul, která je dána především experimentálními podmínkami a souvisí s povrchovým nábojem molekul. Je-li množství záporného a kladného náboje ve struktuře molekuly vyrovnané, neuplatňují se zde tolik intramolekulární interakce a molekula má tendenci zaujímat kompaktnější tvar, což způsobuje lepší prostupnost do vnitřní struktury AC (Huang a kol., 2007; Kopecká a kol., 2014). Charakter a množství funkčních skupin vázaných ve struktuře adsorbátu má pak vliv na mechanismy adsorpce podobně jako u AC (viz výše).

Vlastnosti roztoku

Zcela zásadní vliv na adsorpci mají vlastnosti roztoku, tedy jeho chemismus, který je dán především hodnotou pH a IS. Hodnota pH má vliv na povrchový náboj AC a disociační schopnost funkčních skupin na povrchu adsorbátu, čímž následně ovlivňuje adsorpční mechanismy (viz kap. 2.2.3) (Moreno-Castilla, 2004; Campinas a Rosa, 2006; Hnaťuková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014). Iontová síla potom ovlivňuje adsorpci

změnou míry odpudivých nebo přitažlivých elektrostatických sil mezi adsorbátem a povrchem AC. Obecně dochází vlivem zvýšené IS v systému k potlačení odpudivých elektrostatických interakcí, a tím ke zvýšení účinnosti adsorpce (Newcombe a Drikas, 1997; Bjelopavlic a kol., 1999; Moreno-Castilla, 2004; Campinas a Rosa, 2006). Velice však záleží i na povrchové koncentraci adsorbátu. V případě, že je povrchová koncentrace nízká a mezi účastníky adsorpce převládají přitažlivé síly, vede zvýšení IS k poklesu účinnosti adsorpce. Ionty přidané soli totiž přitažlivé síly oslabí, čímž se míra adsorpce sníží. Tedy, při nízkých koncentracích adsorbátu na povrchu AC zvýšení IS ovlivňuje adsorpci opačně nabitých účastníků negativně, zatímco adsorpci stejně nabitého adsorbátu a AC pozitivně. Pokud je povrchová koncentrace adsorbátu vyšší, dostanou se stejně nabitě molekuly adsorbátu do přílišné blízkosti, což mezi nimi způsobí odpudivé síly. Adsorpce je pak řízena především neelektrostatickými silami a zvýšení IS vede za těchto podmínek vlivem odstínění uvedených odpudivých sil ionty soli k posílení adsorpce (Newcombe a Drikas, 1997; Bjelopavlic, 1999).

2.2.3 Interakce při adsorpci na aktivním uhlí

Ačkoli na úrovni atomů mohou být všechny interakce mezi ionty a molekulami považovány za elektrostatické, bývá tento termín používán pouze pro coulombovské interakce a všechny ostatní interakce se označují jako neelektrostatické (Moreno-Castilla, 2004).

Elektrostatické interakce se uplatňují v případě, že adsorbovaná látka je elektrolyt, který se vlivem experimentálních podmínek vyskytuje v disociované nebo protonové formě. V závislosti na pH a IS se tedy tyto interakce projevují jako odpudivé nebo přitažlivé a jsou výsledkem spolupůsobení následujících dílčích interakcí (Bjelopavlic a kol., 1999; Kopecká a kol., 2014):

- 1) interakcí mezi povrchem AC a adsorbátu, které mohou adsorpci napomáhat (je-li náboj účastníků adsorpce opačný), nebo ji znesnadňovat (je-li náboj účastníků adsorpce stejný). Vzhledem k hodnotě pH, která řídí disociaci jednotlivých funkčních skupin, se tedy tyto interakce projeví jako odpudivé, nebo přitažlivé.
- 2) laterálních odpudivých interakcí mezi adsorbovanými molekulami adsorbátu.
- 3) odpudivých interakcí mezi adsorbovanými molekulami adsorbátu a molekulami adsorbátu v roztoku.

Příspěvek těchto jednotlivých interakcí k celkové ΔG_{el} je dán povrchovou koncentrací adsorbátu na AC. Při nízké koncentraci se projeví interakce popsané v bodě 1). Pokud však koncentrace významně vzroste, náboj adsorbovaných molekul adsorbátu převýší náboj AC a dominantními se stávají interakce popsané v bodech 2) a 3) (Bjelopavlic a kol., 1999).

Neelektrostatické interakce jsou na rozdíl od těch elektrostatických vždy přitažlivé a jejich síla závisí na velikosti, polaritě a planaritě molekul adsorbátu. Mají nekovalentní povahu, a ačkoli jsou individuálně relativně slabé, tak při vzájemné kombinaci se energie jejich jednotlivých vazeb sčítají a hodnoty dílčích disociačních konstant násobí. Mezi neelektrostatické interakce zahrnujeme především (Bjelopavlic a kol., 1999):

- 1) van der Waalsovy interakce,
- 2) $\pi - \pi$ interakce mezi aromatickými částmi molekul adsorbátu a povrchem AC,
- 3) hydrofobní interakce mezi povrchem AC a adsorbátu,
- 4) vodíkové můstky mezi funkčními skupinami na povrchu AC a adsorbátu.

Van der Waalsovy interakce.

Van der Waalsovy (vdW) interakce představují interakce mezi dvěma molekulami, které spolu nereagují chemicky, ale pouze na sebe působí fyzikálními silami krátkého dosahu. Předpokládá se jejich působení mezi každými dvěma molekulami, přičemž se neuvažuje přítomnost a vliv nějaké další molekuly. Dělí se na (Pivokonský a kol., 2011; Kodíček a Karpenko, 2013):

- a) interakce permanentní dipól – permanentní dipól (vdW-Debyeovy interakce)
- b) interakce permanentní dipól – indukovaný dipól (vdW-Keesomovy interakce)
- c) Londonovy disperzní interakce (vdW-Londonovy interakce)

Příkladem interakce dvou permanentních dipólů může být např. interakce dvou karboxylových skupin = $C^{\delta+} = O^{\delta-} \dots = C^{\delta+} = O^{\delta-}$, kdy na atomu uhlíku převažuje kladný náboj a na kyslíku záporný náboj. Karboxylová skupina jako permanentní dipól může indukovat dipól např. v methylové skupině: = $C^{\delta+} = O^{\delta-} \dots H_3^{\delta+} C^{\delta-}$, kdy dojde k interakci permanentního a indukovaného dipólu. Dvě methylové skupiny – $C^{\delta-}H_3^{\delta+} \dots H_3^{\delta-} C^{\delta+}$ – mohou být pak v tomto postavení příkladem Londonových disperzních

interakcí (Kodíček a Karpenko, 2013). Zvláštní skupinou interakcí, která někdy bývá řazena do vdW interakcí a někdy vyčleňována jako samostatná, jsou tzv. $\pi - \pi$ (*patrové*) *interakce*. Jde o vzájemnou interakci π -elektronových systémů lokalizovanými nad a pod aromatickými kruhy. V případě adsorpce se jedná o interakce mezi aromatickými částmi molekul adsorbátu a povrchem AC (Newcombe a Drikas, 1997; Bjelopavlic a kol., 1999; Kodíček a Karpenko, 2013).

Hydrofobní interakce

Spíše než o typ interakce se jedná o efekt. Nejde zde totiž o klasickou interakci mezi dvěma partnery, ale je to vlastnost celého systému. Pokud je molekula, nebo alespoň její určitá část hydrofobní povahy, snaží se minimalizovat styk s molekulami vody, čímž dochází ke vzniku interakcí mezi AC a adsorbátem (Pivokonský a kol., 2011; Kodíček a Karpenko, 2013; Kopecká a kol., 2014). Často se tento jev uplatňuje u menších molekul, např. u aminokyselin s nepolárním postranním řetězcem (Titus a kol., 2003; Clark a kol., 2012). Během adsorpce se hydrofobní interakce stávají dominantními především při experimentálních podmínkách, které neumožňují vznik elektrostatických interakcí, např. při hodnotách pH, kdy nedochází k disociaci karboxylových skupin (Clark a kol., 2012; Kodíček a Karpenko, 2013).

Vodíkové můstky

Jsou založeny na interakci slabě kyselého vodíkového donoru D–H s volným elektronovým párem akceptoru A za vzniku uspořádání D–H...A. Nejčastěji jsou akceptory elektronegativní atomy kyslíku, dusíku nebo síry s volnými elektronovými páry, které však mohou být součástí i důležitých funkčních skupin, např. –OH, –NH₃⁺, které pak vystupují jako donory (Kodíček a Karpenko, 2013). Při adsorpci se vodíkové vazby mohou uplatňovat několika způsoby. Mohou se vytvářet přímo mezi disociovanými funkčními skupinami na povrchu AC a protonovými funkčními skupinami adsorbátu, čímž dochází k přímé interakci mezi AC a adsorbátem. V jiném případě vstupuje do role rozpouštědlo (voda), kdy se molekuly adsorbátu váží k povrchu AC prostřednictvím zde již navázané molekuly vody. K tvorbě vodíkových vazeb však může docházet i mezi samotnými molekulami adsorbátu, nebo mezi funkčními skupinami na povrchu AC a molekulami vody. Vznik takových vazeb pak může adsorpci inhibovat (Hnaťuková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014).

2.2.4 Adsorpční rovnováha a adsorpční izotermy

Proces adsorpce na adsorbentu probíhá až do okamžiku, kdy se koncentrace sledované látky v roztoku a na povrchu vyrovná, dostane se do tzv. adsorpční rovnováhy. Graficky vyjadřuje závislost adsorbovaného množství na rovnovážné koncentraci rozpuštěné látky v roztoku za konstantní teploty adsorpční izoterma, na základě které je hodnocena adsorpční kapacita aktivního uhlí pro určitou látku (Dabrowski, 2001; Bansal a Goyal, 2005; Snoeyink a Summers, 1999). Adsorpční izoterma většinou poskytuje první experimentální údaje o vhodnosti typu AC pro konkrétní aplikace a její tvar poskytuje nástroj pro rozpoznání specifických jevů adsorpce. V současné době se rozlišuje několik typů adsorpčních izoterem. V technologii úpravy vody je nejčastěji využívána Freundlichova (obr. 4), případně Langmuirova (obr. 5) adsorpční izoterma (Moreno-Castilla, 2004).

Freundlichova adsorpční izoterma je založena na následujících předpokladech:

- povrch adsorbentu má heterogenní charakter,
- rozložení adsorpčních míst a jejich energií je exponenciální,
- adsorbované molekuly se navzájem ovlivňují.

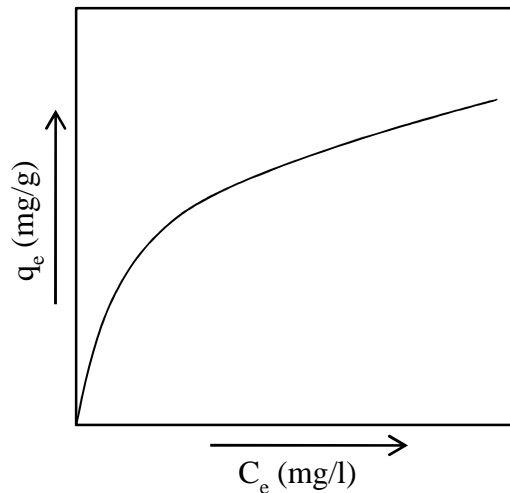
Lze ji vyjádřit ve tvaru (2) (Freundlich, 1906)

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2)$$

Pro získání izotermy v lineární formě se často využívá následujícího logaritmického tvaru Freundlichovy rovnice (3):

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (3)$$

kde q_e [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] je množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu, C_e [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] rovnovážná koncentrace látky v roztoku, parametr K_f [$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{l}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$] reflektuje adsorpční kapacitu, konstant n představuje afinitu povrchu a heterogenitu distribuce energetických míst na povrchu.



Obr. 4 Freundlichova izoterma

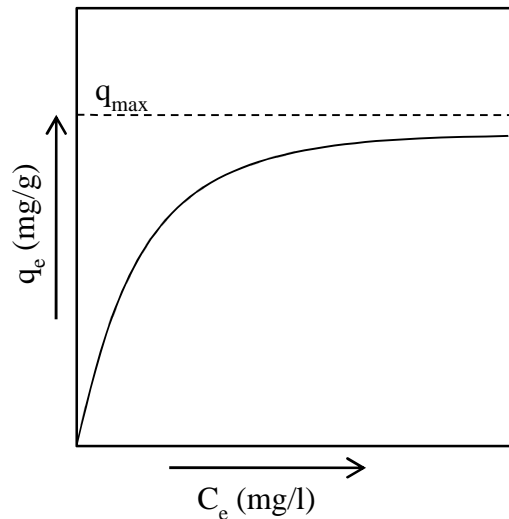
Langmuirova adsorpční izoterma (matematicky vyjadřuje závislost adsorbovaného množství látky na povrchu adsorbentu na její rovnovážné koncentraci v roztoku za konstantní teploty. Splněny však musejí být následující předpoklady:

- k adsorpci molekul dochází pouze na určitých místech povrchu adsorbentu (aktivní místa),
- každé adsorpční místo zachycuje jen jednu částici,
- pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu (všechna adsorpční místa mají stejnou energii, jsou navzájem ekvivalentní, povrch je homogenní),
- adsorbované molekuly nemohou volně migrovat po povrchu a vzájemně se ovlivňovat.

Langmuirovu izotermu vyjadřuje následující vztah (4) (Langmuir, 1917):

$$q_e = \frac{a_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

kde q_e [mg.g⁻¹] je množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu, C_e [mg.l⁻¹] rovnovážná koncentrace látky v roztoku, parametr a_m [mg.g⁻¹] reflektuje adsorpční kapacitu; konstanta b [l.mg⁻¹] představuje afinitu povrchu a heterogenitu distribuce energetických míst na povrchu.



Obr. 5 Langmuirova izoterma

Kromě modelu Langmuira a Freundlicha existují i další modely, např. Redlich-Peterson, Temkin, Dubinin-Radushkevich, které jsou využitelné pro popis adsorpce při úpravě vody (Inal a kol., 2009; Ho, 2003).

Redlich-Petersonovu izotermu lze vyjádřit rovnicí (5) (Redlich a Peterson, 1959):

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^g} \quad (5)$$

kde q_e [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] je množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu, C_e [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] rovnovážná koncentrace látky v roztoku, A [$\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$], B [$\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$] a g [-] jsou konstanty, které se získají z linearizovaného tvaru rovnice $\ln\left(A\frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g \ln(C_e) + \ln(B)$ a vynesím $\ln\left(A\frac{C_e}{q_e} - 1\right)$ vs. $\ln(C_e)$.

Tento typ izotermy je mnohem obecnější než Langmuirův a Freundlichův model a lze ho použít pro široké rozmezí koncentrací adsorbátu homogenního i heterogenního charakteru (adsorbováno je více adsorbátů rozdílné fyzikální a chemické povahy – uplatňuje se více typů interakcí najednou). Pro $g = 1$ rovnice přechází v Langmuirův model (platí Henryho zákon), pro $BC_e^g \ll 1$ ve Freundlichův model.

Temkinova izoterma (6) představuje zpřesnění Langmirova modelu (Temkin a Pyzhev, 1940) tím, že uvažuje lineární pokles adsorpčního tepla s rostoucím pokrytím povrchu adsorbentu (Zheng a kol., 2009; Inal a kol., 2009).

$$q_e = \frac{RT}{k_{Te}} \ln(K_{Te} C_e) \quad (6)$$

kde q_e [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] je množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu, C_e [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] rovnovážná koncentrace látky v roztoku, R univerzální plynová konstanta ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$), T absolutní teplota [K], K_{Te} Temkinova rovnovážná vazebná konstanta [$\text{l}\cdot\text{g}^{-1}$] a k_{Te} Temkinova konstanta [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$].

Dubinin-Radushkevich izoterma je široce používána pro popis adsorpce na mikroporézních materiálech (zejména uhlíkatého původu) s energeticky nestejnoroďým povrchem, a to v případě, že distribuční křivka objemu mikropórů podle velikostí vyhovuje Gaussovu rozdělení. Je dána vztahem (7) (Dubinin a kol., 1947):

$$q_e = a_m \cdot \exp\left(\frac{(RT \cdot \ln(1 + \frac{1}{C_e}))}{-2E^2}\right) \quad (7)$$

kde q_e [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] je množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu, C_e [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] rovnovážná koncentrace látky v roztoku, parametr a_m [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] reflektuje adsorpční kapacitu; E energie adsorpce [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$], R univerzální plynová konstanta ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$), T absolutní teplota [K].

Dalším adsorpční izotermy je tzv. **BET izoterma** (Branauer, Emmet, Teller) (Branauer a kol., 1938). Využívá se především k analytickému vyjádření vícevrstvé adsorpce plynů na pevných adsorbentech. Je však aplikovatelná i na adsorpci z roztoků. Vznikla rozšířením Langmurovy izotermy pro monovrstvou fyzikální adsorpci na vícevrstvou adsorpci. Bere v úvahu, že na první adsorbované vrstvě molekul se působením mezimolekulárních sil mezi již adsorbovanými molekulami a molekulami v okolní objemové fázi mohou vytvářet další vrstvy. Využívá se především jako standardní metoda pro stanovení plochy povrchu tuhých adsorbentů (Moradi, 2011).

BET izoterma pro neomezený počet adsorpčních vrstev je dána vztahem (8):

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{\text{rel}}}{(1 - p_{\text{rel}}) \cdot [1 + (C - 1) \cdot (p_{\text{rel}})]} \quad (8)$$

Pro BET izotermu pro omezený počet adsorpčních vrstev pak platí (9):

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{\text{rel}}}{(1 - p_{\text{rel}})} \cdot \left(\frac{1 - (u + 1) \cdot p_{\text{rel}}^u + u \cdot p_{\text{rel}}^{u+1}}{1 + (C - 1) \cdot p_{\text{rel}} - C \cdot p_{\text{rel}}^{u+1}} \right) \quad (9)$$

kde a [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] je adsorbované množství; a_m [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] množství plynu adsorbované na jednotkové hmotnosti adsorbentu v případě, že by byl povrch pokryt úplnou monovrstvou (nemá ale význam maximální mezní hodnoty adsorpce jako u Langmuirovy izotermu); u je počet vrstev, které se mohou adsorbovat na jedné straně póru adsorbentu, než dojde k setkání s vrstvou adsorbovanou na protilehlé straně; p_{rel} je relativní tlak [Pa] (tj. p/p_s – poměr rovnovážného tlaku k tenzi nasycené páry adsorbátu při dané teplotě) a C konstanta.

2.2.5 Kinetika adsorpce

Závislost adsorpce na čase popisuje kinetika adsorpce. Je definována jako rychlost adsorpce rozpuštěných látek na povrchu adsorbentu a je dána rychlostí po sobě jdoucích dílčích kroků (Snoyenik a Summers, 1999; Dabrowski, 2001):

1. transportem adsorbátu k povrchu adsorbentu, tzv. vnější difuzí,
2. difuzí molekul adsorbátu skrz tenkou vrstvu filmu na povrchu adsorbentu, tzv. filmovou difuzí,
3. prostupem molekul adsorbátu do vnitřní pórovité struktury adsorbentu, tzv. vnitřní difuzí,
4. adsorpcí molekul adsorbátu.

Celková kinetika adsorpce je dána jejím nejpomalejším dílčím krokem. Tím v případě fyzikální adsorpce bývá zpravidla vnitřní, případně tzv. filmová difúze. Samotná adsorpce molekul adsorbátu na vnitřním povrchu adsorbentu bývá obvykle velmi rychlá a kinetiku adsorpce téměř neovlivňuje. Při chemisorpci je naopak nejpomalejším krokem vlastní adsorpce (Faust a Aly, 1998).

Z hlediska vlastností adsorbentu a adsorbátu je kinetika adsorpce ovlivněna především velikostí molekul adsorbátu a velikostí částic adsorbentu. Se zvyšující se

velikostí molekul adsorbované látky roste doba nutná pro ustálení rovnováhy. Velikost částic adsorbentu pak určuje čas potřebný k transportu adsorbátu do vnitřní struktury (Snoyenik a Summers, 1999).

Kinetika adsorpce je nejčastěji popisována pomocí modelů pseudo-prvního (10) pseudo-druhého (11) řádu, které vycházejí z předpokladu, že se koncentrace jednoho z reaktantů, v našem případě adsorbentu, nemění. (Zhang a kol., 2011a):

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (10)$$

a

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (11)$$

kde q_t [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] je koncentrace adsorbátu na povrchu adsorbentu v čase t ; q_e [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] rovnovážná koncentrace adsorbátu na povrchu adsorbentu; k_1 [h^{-1}], k_2 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$] rychlostní konstanty; t [h] specifický čas adsorpce.

Vedle těchto klasických modelů kinetiky adsorpce lze použít i další modely. Jedná se především o Elovichův model (12) (Qui et al., 2009):

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta_E}\right) \ln(\alpha_E \beta_E) + \left(\frac{1}{\beta_E}\right) \ln(t) \quad (12)$$

kde q_t [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] je množství adsorbované v různých časových intervalech, t [min] čas, α_E [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$] počáteční rychlost adsorpce a β_E [$\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$] rozsah pokrytí povrchu (surface coverage) adsorbentu.

Dále pak Weberův-Morrisův model vnitročásticové difúze (13) (Qui et al., 2009). Jedná se o empirický vztah, který říká, že množství adsorbované látky se mění úměrně s $t^{0,5}$ (nikoliv s dobou kontaktu t):

$$q_t = K_{pi} t^{0,5} \quad (13)$$

kde K_{pi} rychlost vnitročásticové difúze [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$] a t [h] specifický čas adsorpce.

Vedle výše popsaných modelů kinetiky adsorpce se v poslední době uplatňují také další modely, především pak tzv. Liquid film diffusion model (Qui et al., 2009).

2.3 Přírodní organické látky

Přírodní organické látky (NOM, Natural Organic Matter) se vyskytují téměř ve všech přírodních povrchových i podzemních vodách (Newcombe a Drikas, 1997; Leenheer a Croué, 2003; Pivokonský a kol., 2006; Henderson a kol., 2008a,b; Matilainen a kol., 2011). Z hlediska složení se jedná o složitou směs řady organických látek různého původu a charakteru, s odlišnou strukturou, velikostí a molekulovou hmotností (Newcombe a Drikas, 1997; Pelekani a Snoyeink, 1999; Pivokonský a kol., 2006, 2014; Henderson a kol., 2008b; Šafaříková a kol., 2013). Dle původu rozlišujeme přírodní organické látky alochtonní a autochtonní. Alochtonní NOM se do vody dostávají z okolního prostředí, např. výluhem půd a sedimentů či splachem a transportem organického materiálu z terestrického prostředí. Autochtonní látky mají původ ve vodě samotné, vznikají přímo v ní a jejich zdrojem je především fytoplankton (Leloup a kol., 2013).

Přírodní organické látky jsou ve vodách obsaženy v různých koncentracích a zejména ve vodách určených k odběru surové vody pro vodu pitnou je jejich koncentrace důležitým parametrem její upravitelnosti. Bylo prokázáno, že výskyt vyšších koncentrací NOM ve vodách zásadně ovlivňuje jejich chemismus, a tím i upravitelnost (Pivokonský a kol., 2006, 2014).

2.3.1 AOM v povrchových vodách

Přírodní organické látky můžeme podrobněji rozdělit na huminové a nehuminové (Pivokonský a kol., 2010). Huminové látky jsou reprezentovány huminy, huminovými kyselinami a fulvokyselinami. Tyto skupiny látek se ve vodách vyskytují ve formě jednotlivých molekul či jako shluky propojené slabými vazebnými interakcemi. Liší se především rozdílnou rozpustností ve vodě, molekulovou hmotností, oxidačními vlastnostmi nebo obsahem funkčních skupin (Pivokonský a kol., 2010).

Nehuminové organické látky jsou převážně produktem fytoplanktonu a v odborné literatuře se označují zkratkou AOM (Algal Organic Matter) (Pivokonský a kol., 2006). Jejich výskyt ve vodách lze v našich geografických podmínkách označit za sezónní, převažují pouze ve vegetačním období při nadměrném rozvoji fytoplanktonu. AOM jsou do vody uvolňovány dvěma hlavními mechanismy.

Metabolickou aktivitou sinic a řas se do vod dostávají jako tzv. extracelulární organické látky (EOM - Extracellular Organic Matter) (Pivokonský a kol., 2006, 2014; Henderson a kol., 2008b; Li a kol., 2012). Odumíráním a rozkladem buněk fytoplanktonu se do vody uvolňují tzv. intracelulární organické látky (IOM - Intracellular Organic Matter) a také látky vázané na povrchu buněk vázané - SOM (Surface-bounded/retained Organic Matter). IOM a SOM můžeme zahrnout do jedné skupiny tzv. celulárních organických látek (COM, Cellular Organic Matter) (Takaara a kol., 2007, Pivokonský a kol., 2014). Do upravované vody se COM mohou uvolňovat také v průběhu technologie úpravy vody v důsledku mechanického či chemického poškození buněk sinic nebo řas (Nguyen a kol., 2005; Pivokonský a kol., 2006, 2014).

Charakter, chemické složení a množství AOM, které je do vody uvolňováno, se v průběhu času mění v závislosti na druhu a stáří fytoplanktonu (Pivokonský a kol., 2006, 2014). Během exponenciální fáze růstu se odumírání buněk fytoplanktonu vyskytuje poměrně zřídka a AOM se do vody dostávají ve formě EOM jako výsledek metabolické aktivity organismů. V průběhu stacionární fáze se dochází k úhynu mikroorganismů již v mnohem větší míře a postupně se tak podíl COM na celkové koncentraci AOM zvyšuje. Průběh uvolňování AOM, jeho složení a množství může být ovlivňováno také fotosyntetickou aktivitou a fyziologickými podmínkami buněk organismů. Důležitou roli hraje především hodnota pH, teplota, iontová síla, obsah organických látek a živin, doba a intenzita slunečního záření a koncentrace plynů (především O_2 a CO_2) ve vodě (Pivokonský a kol., 2006, 2014).

Charakterizaci AOM se věnovala řada studií (Hoyer a kol., 1985; Nguyen a kol., 2005; Pivokonský a kol., 2006, 2014; Henderson a kol., 2008b; Fang a kol. 2010; Huang a kol., 2012; Li a kol., 2012; Leloup a kol., 2013). Podle Bernhardta a kol. (1985) obsahují EOM sinic a řas velké množství neiontových polymerů a aniontových polyelektrolytů, které lze charakterizovat jako neutrální a kyselé polysacharidy (polyuronové kyseliny) a nesacharidové makromolekulární sloučeniny, především proteiny. Že významnou součástí AOM představující vysokomolekulární proteiny a polysacharidy dokládají také další studie (Lewin, 1956; Hoyer a kol., 1985; Maksimova a kol., 2004; Pivokonský a kol., 2006, 2014; Henderson a kol., 2008b; Qu a kol., 2012). Bylo prokázáno, že množství a chemická struktura AOM je druhově specifická a mění se se stářím kultury (Pivokonský a kol., 2006, 2014). Obecně se uvádí se, že u sinic představují peptidy/proteiny 40-70 %, u zelených řas a rozsivek pak cca 12-50 % z celkového hmotnostního množství AOM (Whyte, 1987; Brown, 1991;

Chronakis, 2001; Pivokonský a kol., 2006, 2014). Dusíkaté látky jsou zastoupené v AOM ve formě aminokyselin, oligopeptidů a proteinů. Zejména sinice pak produkují relativně velká množství polypeptidů složených z jednotek glycinu, kyseliny glutamové a asparagové, alaninu a serinu (Fogg, 1971; Hellebust, 1974). Bylo prokázáno, že se stářím kultury obsah dusíkatých látek narůstá (Pivokonský a kol., 2006, 2014; Henderson a kol., 2008b; Fang a kol., 2010; Huang a kol., 2012). V případě některých druhů především sinic (*Microcystis aeruginosa*) ale i rozsivek (*Fragilaria crotonensis*) mohou proteinové látky dosahovat více než 50 % z celkového DOC (Dissolved Organic Carbon – rozpuštěný organický uhlík) celulárních organických látek (Pivokonský a kol., 2014). Společně s peptidy/proteiny tvoří aminokyseliny dominantní složku dusíkatých frakcí AOM. Jejich zdrojem je především metabolická činnost sinic a řas a degradace jejich buněk (Thurman, 1985; Scully a kol., 1988; Jugnia a kol., 2006; Pivokonský a kol., 2006, 2014; Hong a kol., 2009; Fang a kol., 2010). Koncentrace rozpuštěných peptidů/proteinů a volných AMK v přírodních vodách závisí na biologické aktivitě mikroorganismů a v době růstu vodního květu může dosahovat i několika mg.l⁻¹ (Pivokonský a kol., 2006). Koncentrace samotných volných AMK se obvykle pohybuje mezi 50-1000 µg.l⁻¹ (Thurman, 1985; Hureiki a kol., 1994; Hong a kol., 2009). Přestože je výskyt peptidů/proteinů v přírodních vodách až 5 krát vyšší než výskyt volných AMK (Hureiki a kol., 1994), je koncentrace AMK stabilní v celém vodním sloupci, zatímco koncentrace peptidů/proteinů s hloubkou vody klesá (Thurman, 1985). Mezi nejčastěji se vyskytující AMK patří glycin (Gly), kyselina glutamová (Glu), alanin (Ala), kyselina asparagová (Asp), leucin (Leu) a serin (Ser) (Thurman, 1985; Hong a kol., 2009). V COM složce jsou pak nejvíce zastoupeny aminokyseliny arginin (Arg), lysin (Lys) a glycin (Gly) (Fang a kol., 2010).

Podíl polysacharidů se v závislosti na druhu a stáří kultury fytoplanktonu obvykle pohybuje mezi 20-40%. Bylo zjištěno, že oligo- a polysacharidy zauímají okolo 25 % AOM sinice *Microcystis aeruginosa* a zelené řasy *Chlamydomonas geitleri* a asi 20 % AOM rozsivky *Fragilaria crotonensis*. (Pivokonský a kol., 2014). Podobné závěry prezentuje studie Lewin (1956), podle které tvoří polysacharidy 25 % EOM *Chlamydomonas mexicana*. Maksimova a kol. (2004) zjistili, že obsah extracelulárních sacharidů (většinou polysacharidů) v kultuře řasy *Chlorella pyrenoidosa* dosahuje 20-40 % DOC. Nejběžnějšími stavebními jednotkami AOM polysacharidů jsou glukosa, galaktosa, mannososa, rhamnososa, fukosa, arabinosa, xylosa a uronové kyseliny (Lewin,

1956; Fogg, 1971; Wang a Tischer, 1973; Hellebust, 1974; Hoyer a kol., 1985; Myklestad, 1995; Maksimova a kol., 2004).

2.3.2 AOM při úpravě vody

V případě využití povrchových zdrojů vody pro pitné účely se AOM projevují řadou negativních vlastností a mohou způsobovat značné zatížení technologií používaných pro úpravu vody, které mnohdy mohou vést až úplnému kolapsu technologií úpravy vody (Zhang a kol., 2013a,b).

Přítomnost AOM v surové vodě se negativně projevuje při koagulačním procesu, kdy způsobuje jeho poruchy doprovázené nežádoucím zvýšeným obsahem organických látek či železa nebo hliníku v upravené vodě (Pivokonský a kol., 2006, 2012; Šafaříková a kol., 2013), jsou příčinou poruch koagulace zákalotvorných částic (hlinitokřemičitany) (Šafaříková a kol., 2013), způsobují zanášení membránových filtrů (Her a kol., 2004; Amy a kol., 2008; Qu a kol., 2012; Zhang a kol., 2013a,b), inhibují adsorpci mikropulutantů na AC (Hnat'uková a kol., 2011) a v neposlední řadě jsou prekurzory karcinogenních trihalogenmethanů (THMs – trihalomethanes) (chloroform, dibromchlormethan atd.) a halogenderivátů kyseliny octové (HAAs – haloacetic acids) (kyselina dichloroacetic, kyselina trichloroacetic atd.) (Nguyen a kol., 2005; Kim a Yu, 2005; Hong a kol., 2008; Huang a kol., 2009; Fang a kol., 2010; Li a kol., 2012). Často jsou také zdrojem nepříjemného zápachu a negativně ovlivňují i další organoleptické vlastnosti vody, především chuť (Froese a kol., 1999; Freuze a kol., 2005; Li a kol., 2012). Vedle výše popsaných skutečností mohou AOM obsahovat řadu toxických látek. Jedná se především o tzv. sinicové toxiny (např. mikrocystin, nodularin) (Sivonen a Jones, 1999).

Pro účinnou eliminaci nežádoucích AOM v upravené vodě je důležitá separace nepoškozených buněk fytoplanktonu i s jejich celulárními složkami včetně cyanotoxinů (Chow a kol., 1998, 1999; Briley a Knappe, 2002; Pietsch a kol., 2002). Koagulace buněk sinic a řas je proto v současné době dobře prozkoumána a ve většině případů nepředstavuje závažný problém (Henderson a kol., 2008a; Ghernaout a kol., 2010). Předpoklad koagulace buněk fytoplanktonu bez uvolnění buněčného obsahu do surové či upravované vody však není mnohdy možné dodržet. Důvodem je především skutečnost, že v povrchových nádržích sloužících jako zdroj pitné vody dochází přirozeně k uvolňování AOM metabolickou činností (EOM) a také k odumírání a rozkladu vlastních buněk fytoplanktonu a uvolnění tzv. COM (Pivokonský a kol.,

2006, 2014). AOM mohou být navíc také uvolňovány v důsledku mechanického či chemického poškození buněk fytoplanktonu při samotném procesu úpravy vody (Takaara a kol., 2007; Henderson a kol., 2008a). Nejvyšších koncentrací v povrchových vodách a s nimi spojeným dopadem na procesy úpravy vody dosahují AOM právě při odumírání vodního květu. Z tohoto důvodu je v současné době věnována poměrně značná pozornost právě koagulaci těchto látek (Bernhard a kol., 1985, 1990; Takaara a kol., 2007, 2010; Pivokonský a kol., 2006, 2009, 2012; Šafaříková a kol., 2013). Tyto práce jsou vesměs zaměřené na koagulaci peptidové/proteinové složky AOM (Pivokonský a kol., 2012; Šafaříková a kol., 2013) nebo na AOM jako celek (Bernhardt a kol., 1985, 1990; Pivokonský a kol., 2009). Některé práce však přinášejí dílčí poznatky, že AOM neproteinového charakteru (sacharidy, polysacharidy) jsou koagulací mnohem hůře odstranitelné než peptidová/proteinová frakce (Bernhardt a kol., 1985; Pivokonský a kol., 2009).

Poměrně značná část studií týkajících se koagulace AOM byla zaměřena na objasnění poruch koagulace způsobených tvorbou rozpuštěných komplexních sloučenin mezi AOM a vícemocnými kationty kovů koagulačních činidel (Bernhardt a kol., 1985, 1986; Takaara a kol., 2005, 2007, 2010; Pivokonský a kol., 2006, 2012; Šafaříková a kol., 2013). Bylo prokázáno, že především některé peptidy a proteiny produkované sinicemi mají schopnost tvorby rozpuštěných komplexních látek prostřednictvím disociované karboxylové skupiny ($-\text{COO}^-$). Míra tvorby Al/Fe-peptidových/proteinových komplexů úzce souvisí s hodnotou disociační konstanty karboxylové skupiny vázané na povrchu COM peptidů a proteinů, respektive s hodnotou pH, která ovlivňuje nejen disociaci $-\text{COOH}$ skupiny, ale má také zásadní vliv na formy výskytu $\text{Al}_3^+ / \text{Fe}_3^+$ iontů (Takaara a kol., 2005, 2007; Pivokonský a kol., 2006; 2012; Sano a kol., 2011; Šafaříková a kol., 2013). V případě sinice *Microcystis aeruginosa* byla maximální vazebná kapacita peptidů/proteinů pro Al a Fe ionty zjištěna při pH 6-7, kdy jsou umožněny elektrostatické interakce vedoucí ke vzniku koordinační vazby mezi disociovanými karboxylovými skupinami na povrchu řetězců peptidů a proteinů a pozitivně nabitými povrchovými skupinami rozpuštěných hlinitých/železitých hydroxopolymerů (Pivokonský a kol., 2012). Obdobná tvorba rozpustných komplexů se také předpokládá u aniontových polysacharidů (Bernhardt a kol., 1985; Kaplan a kol., 1987; Hamdy, 2000; De Philippis a kol., 2007). Přítomnost aniontových polysacharidů byla doposud prokázána jako součást EOM (Lewin, 1956; Wang a Tischer, 1973; Strycek a kol., 1992). Schopnost tvorby komplexů mezi

aniontovými lipopolysacharidy vázanými na buněčném povrchu sinice *Microcystis aeruginosa* a polyaluminium chloridem (PACl) předpokládá také Takaara a kol. (2010).

Několik studií se také zabývalo vlivem AOM na koagulaci dalších znečišťujících částic a látek přítomných v surové vodě (Bernhardt a kol., 1985, 1986; Henderson a kol., 2010; Ma a kol., 2012; Šafaříková a kol., 2013). Bernhardt a kol. (1985, 1986) a Šafaříková a kol. (2013) uvádějí, že AOM mohou sloužit jako pomocné koagulační činidlo při koagulaci anorganických částic nesoucích v širokém rozmezí pH negativní náboj, např. kaolín. V případě studie Šafaříková a kol. (2013) se jedná o látky proteinového charakteru, které jsou schopny v závislosti na hodnotě pH nést kladný nebo záporný náboj díky přítomnosti různých funkčních skupin v molekule (např. $-OH$, $-COOH$, $-SH$, $-NH_3^+$, $=NH_2^+$) (Creighton, 1993). Při hodnotě v rozmezí pH 4-5,5 peptidy/proteiny nesoucí kladně nabitě $-NH_3^+$ skupiny přispívají ke koagulaci záporně nabitých kaolínových částic. V systému pak dochází nejen k elektrostatickým interakcím mezi kladně nabitými, v tomto případě železitými, hydroxopolymerými a záporně nabitými kyselými funkčními skupinami peptidů/proteinů, ale také k elektrostatickým interakcím těchto látek a záporně nabitých částic kaolínu (Gregory, 2006; Šafaříková a kol., 2013). Podobně Ma a kol. (2012) a Henderson a kol. (2010) pozorovali pozitivní vliv celých vysokomolekulárních AOM na koagulaci buněk *M. aeruginosa*, jejichž povrchový náboj je mírně negativní. Bernhardt a kol. (1985) došli k závěru, že podobný efekt mají i některé polysacharidy obsažené v AOM.

2.3.3 Adsorpce AOM na aktivním uhlí

Převážná většina studií zabývajících se adsorpcí přírodních organických látek na aktivním uhlí je zaměřena na odstraňování látek huminového charakteru nebo obecně na rozpuštěné organické látky (DOC) (Schreiber a kol., 2005; Wei a kol., 2008). Přestože zařazení adsorpce do procesu úpravy vody může odstraňování AOM z vody výrazně napomoci (Henderson a kol., 2008a), studie zaměřené právě na adsorpci sinicových a řasových produktů (kromě cyanotoxinů) se doposud vyskytují jen výjimečně (Hnaťuková a kol., 2011; Zhang a kol., 2011a,b; Kopecká a kol., 2014). Následující odstavce poskytují podrobnější přehled o výsledcích studií zaměřených na AOM.

Matsushita a kol. (2008) se zabývali odstraňováním buněk sinic *Anabaena planctonica*, *Anabaena smithii* a *Anabaena sp.* a jejich celulárními i extracelulárními produkty ve spojitosti s eliminací sloučeniny geosmin způsobující nežádoucí zápach

vody. V experimentech byly zkoumány dva způsoby jeho odstraňování: (1) prostřednictvím samotné mikrofiltrace (MF), (2) systém úpravy vody zahrnující koagulaci, adsorpci na PAC a teprve poté mikrofiltraci. Prostřednictvím samotné MF membrány byl odstraněn pouze intracelulární geosmin obsažený v buňkách sinic. Molekuly extracelulárního geosminu vzhledem k velmi malé velikosti póry membrány prošly. Přídavek komerčně dostupného práškového aktivního uhlí (střední velikost částic 7,6 μm) zvýšil míru odstranění geosminu, ale pouze v omezeném rozsahu. Naopak, užitím hybridního systému s mikrogranulovaným PAC (střední velikost částic 0,65 μm) došlo k úplnému odstranění intracelulárního i extracelulárního geosminu, čímž bylo dokázáno, že tento systém dokáže účinně odstranit jak sinice, tak geosmin z vody.

Hnat'uková a kol. (2011) se zabývali adsorpcí COM peptidů sinice *Microcystis aeruginosa* a jejich vlivem na účinnost adsorpce dvou herbicidů (alachloru a terbuthylazinu). Výsledky studie ukázaly téměř dvakrát vyšší míru adsorpce COM peptidů při pH 5 než při pH 8,5. Navíc bylo při pH 5 dosaženo vyšší účinnosti adsorpce u GAC s vyšším dostupným objemem mikropórů. Zvýšená míra adsorpce při pH 5 na testovaných druzích uhlí byla vysvětlena tvorbou vodíkových vazeb mezi protonovanými funkčními skupinami peptidů a protonovanými povrchovými funkčními skupinami aktivního uhlí, a to i přesto, že u obou účastníků adsorpce převládal při pH 5 kladný náboj. Naopak při pH 8,5 byly peptidy i aktivní uhlí nabitý záporně, což způsobilo vznik odpuzivých elektrostatických sil a tím snížení míry adsorpce. Výsledky série testů pro posouzení kompetice mezi COM peptidy a herbicidy ukázaly, že míra odstranění obou herbicidů prostřednictvím GAC předem zatíženým COM peptidy byla výrazně nižší, než v případě GAC celulárními peptidy nezatíženým. Důvodem byla přednostní adsorpce COM peptidů, která následně způsobila kompetici s herbicidy o adsorpční místa. Studie také ukázala významně nižší míru adsorpce herbicidů při nižších hodnotách pH okolo 5 v porovnání s vyššími hodnotami pH, což odpovídá naopak vyšší míře adsorpce COM peptidů při této hodnotě pH. Zároveň bylo zjištěno, že nejvíce se na snížení adsorpční kapacity pro tyto mikropolutanty podílejí COM peptidy o MH od 700 do 1700 Da. Peptidy s molekulovými hmotnostmi nad 2300 Da byly adsorbovány minimálně a naopak způsobily ucpání pórů obou druhů použitého GAC.

Zhang a kol. (2011a) zkoumali kinetiku, rovnováhu a termodynamiku adsorpce dvou látek produkovaných sinicí *Microcystis aeruginosa*, dimethyl-trisulfidu a β -cyklocitralu. Zjistili, že vliv na účinnost adsorpce těchto sloučenin má spíše objem mikropórů použitého druhu GAC než jeho povrchový náboj daný hodnotou pH roztoku. Míra adsorpce testovaných látek se v širokém rozmezí hodnot pH nijak významně nelišila. Účinnost adsorpce dimethyl-trisulfidu se mezi hodnotami pH 2-10 příliš neměnila. Adsorpce β -cyklocitralu zůstala v rozmezí pH 2-13 téměř stejná, a to pravděpodobně v důsledku výskytu neutrální formy molekuly ve všech roztocích bez ohledu na jejich pH. Studie se také zaměřila na vliv NOM na účinnost odstranění těchto látek. Bylo zjištěno, že největší inhibiční účinek vykazují zejména NOM s molekulovou hmotností < 1000 Da. Důvodem byla pravděpodobně snaha molekul sledovaných sloučenin, dimethyl-trisulfidu a β -cyklocitralu, i molekul NOM zabírat póry stejné velikosti, což následně způsobilo mezi adsorbáty kompetici o adsorpční místa na GAC.

Zhang a kol. (2011b) zkoumali účinek přídatku PAC do ultrafiltrací upravované vody bohaté na sinice. Zjistili, že zatímco ultrafiltrací může být dosaženo téměř absolutního odstranění buněk sinice *Microcystis aeruginosa*, odstranění AOM je problematické a velice málo účinné. Část vysokomolekulárních AOM byla sice prostřednictvím ultrafiltrace odstraněna, ale k odstranění organických látek pod 1 kDa došlo až po přídatku PAC. Ve studii také dospěli k závěru, že kromě adsorpční funkce může PAC také snižovat intenzitu světla, a tím ovlivňovat metabolismus sinic (nižší produkce bílkovin a sacharidů).

Kopecská a kol. (2014) se zabývali studiem adsorpce COM peptidů sinice *Microcystis aeruginosa*, které jsou obtížně odstranitelné při koagulaci. V adsorpčních testech byly použity dva druhy běžně komerčně dostupného GAC - Picabiol 12x40 (PIC) a Filtrasorb TL830 (FTL) a určeného pro odstraňování NOM při úpravě pitné vody. Účinnost adsorpce COM peptidů na GAC byla posouzena na základě provedení kinetických a rovnovážných adsorpčních testů při třech hodnotách pH (5,7 a 8) a třech iontových silách (0 M; 0,01 M a 0,3 M NaCl). Nejvyšší adsorpční účinnosti bylo dosaženo pro PIC při pH 5, a to díky vysokému zastoupení mezopórů a působením přitažlivých elektrostatických sil mezi nabitými funkčními skupinami na povrchu AC a COM peptidů. Dále bylo zjištěno, že účinnost adsorpce roste se zvyšující se iontovou silou (IS) roztoku, a to v důsledku potlačení odpudivých elektrostatických sil stejně

nabitých funkčních skupin, nebo posílení přitažlivých elektrostatických interakcí. Výsledky také ukázaly přednostní adsorpci nízkomolekulárních COM peptidů. Bylo potvrzeno, že na účinnost adsorpce mají zásadní vliv vlastnosti roztoku, především hodnota pH a IS, a druh použitého GAC. Za hlavní mechanismus adsorpce byly označeny elektrostatické interakce.

Současné poznatky o adsorpci AOM na AC jsou podrobně shrnuty v práci Čermáková a kol., 2015.

Vedle výše uvedených studií zaměřených na AOM existuje velké množství prací týkajících se adsorpce sinicových toxinů, zejména microcystinů (Padleton a kol., 2001; Campinas a Rosa, 2006; Huang a kol., 2007; Ho a kol., 2011).

Práce Hnat'uková a kol. (2011) a Kopecká a kol. (2014) se kromě výše uvedených skutečností podrobně také zabývaly objasněním interakčních mechanismů mezi AOM peptidy a GAC. Jako dominantní interakční mechanismus adsorpce nabitých AOM peptidů na povrchu GAC považují obě práce elektrostatické interakce. Obě práce také předpokládají, že proces adsorpce je řízen hodnotou specifického povrchového náboje AOM peptidů a povrchu GAC a je prakticky nezávislý na hodnotě celkového náboje adsorbátu a adsorbentu. Zda se tyto interakce projeví jako přitažlivé, nebo odpudivé závisí na pH roztoku, iontové síle a hustotě náboje v systému (Moreno-Castilla, 2004). Mezi další významné interakce podílející se na adsorpci AOM peptidů na GAC patří především nespecifické disperzní interakce (van der Waalsovy síly), vodíkové interakce a hydrofobní interakce (Hnat'uková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014). Velmi diskutovaným mechanismem adsorpce organických látek na povrchu AC jsou hydrofobní interakce, které jsou zapříčiněny odpuzováním molekul vody z prostoru mezi hydrofobním povrchem adsorbentu i adsorbátu (Moreno-Castilla, 2004). Přínos těchto interakcí k adsorpci na aktivní uhlí však zůstává otázkou, a to vzhledem k tomu, že některé studie prokázaly hydrofilní charakter povrchu aktivního uhlí (Schrader, 1975; Ashraf a kol., 2013). Yoon a kol. (1999) došli ve své studii k závěru, že zásadní vliv na dominanci některého z výše uvedených typů interakcí má chemismus povrchu adsorbentu (studie byla dělána pro NOM huminového charakteru). Obsahuje-li hydrofobní povrch adsorbentu malé množství silně či slabě kyselých funkčních skupin, je adsorpce řízena hydrofobními silami. Pokud je však na povrchu adsorbentu navázáno velké množství těchto skupin, jsou hlavním mechanismem adsorpce vodíkové můstky (v případě přítomnosti slabě kyselých skupin), nebo elektrostatické interakce (v případě přítomnosti silně kyselých funkčních skupin).

Protože charakter organických látek přírodního původu je velice různorodý, nelze jednoznačně určit vliv charakteru jejich složení a struktury na účinnost adsorpce. Obecně však lze konstatovat, že účinnost adsorpce roste s klesající molekulovou hmotností adsorbovaných NOM, respektive AOM (Kim a Yu, 2005; Hnaťuková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014). Účinnost adsorpce většiny nízkomolekulárních organických látek (mikropolutanty, fulvokyseliny) určuje především hodnota specifického povrchu adsorbentu. Čím je hodnota specifického povrchu adsorbentu vyšší, tím vyšší je i sorpční kapacita adsorbentu (Newcombe, 2006). V případě AOM je však hlavním faktorem ovlivňujícím adsorpční kapacitu velikostní distribuce pórů AC, respektive její poměr k molekulové hmotnosti adsorbentu. Adsorpční kapacita adsorbentu pro AOM je tedy spíše ovlivněna velikostí molekul AOM, která určuje jejich prostupnost do vnitřní struktury AC (Pelekani a Snoeyink, 1999; Ebie a kol., 2001; Kopecká a kol., 2014). Přednostně jsou zaplňovány póry, které velikostně odpovídají velikosti molekul AOM. Důvodem je uplatnění většího počtu kontaktních bodů mezi velikostně si odpovídajícími molekulami AOM a póry AC (Hnaťuková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014). Jestliže jsou póry AC dostatečně velké pro nízkomolekulární i vysokomolekulární AOM, je účinnost jejich adsorpce řízena především přímou kompeticí o adsorpční místa v pórech adsorbentu (Pelekani a Snoeyink, 1999; Ebie a kol., 2001). Je-li velikost mikropórů vhodná pro adsorpci nízkomolekulárních AOM, ale zároveň nedostatečná pro vysokomolekulární frakci, dochází k její adsorpci v mezopórech a tím následně k blokaci mikropórů (Pelekani a Snoeyink, 1999; Ebie a kol., 2001). Míra blokace je určena především dávkou AC a poměrem počátečních koncentrací NM a VM sloučenin (Ebie a kol., 2001). Vzhledem k molekulovým hmotnostem AOM peptidů, které se pohybují v rozmezí od několika set Da do zhruba 10 kDa, se při adsorpci uplatňují především mezopóry a mikropóry. Dosavadních studie potvrdily, že vzhledem k velikosti mezo a mikropórů AC jsou s největší účinností adsorbovány peptidy s nižšími molekulovými hmotnostmi (Hnaťuková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014).

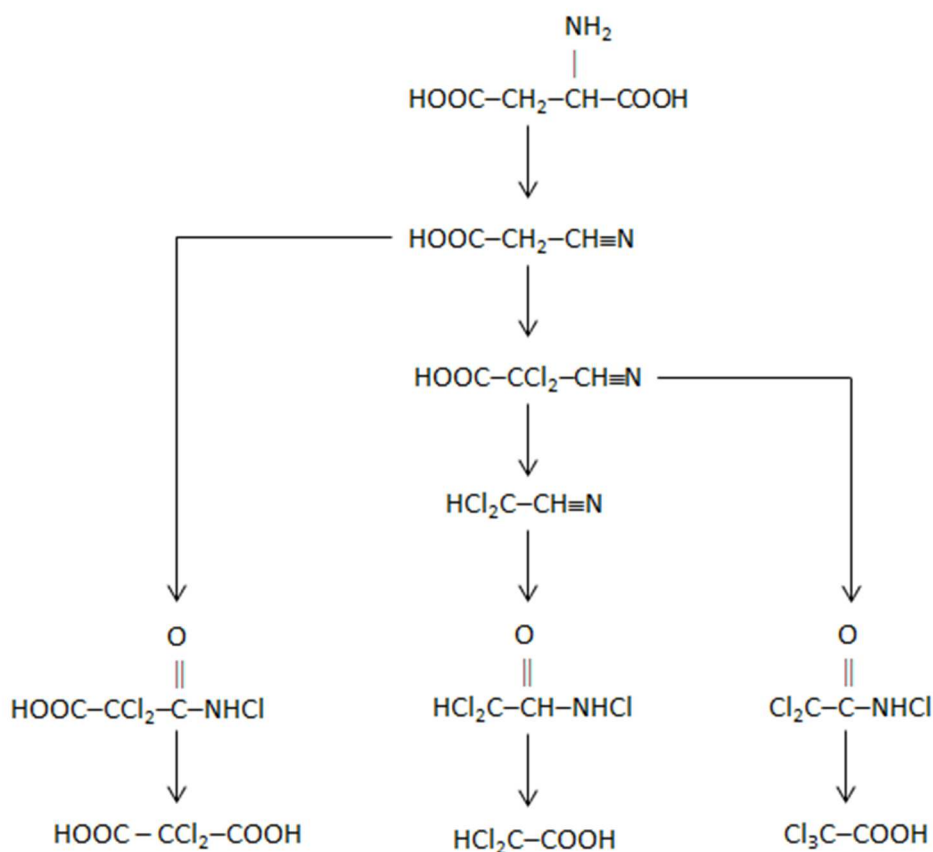
2.3.4 Vliv AOM AMK na úpravu vody a jejich adsorpce na AC

Přítomnost AMK je v upravované vodě nežádoucí (Oliver a Schindler, 1980; Trehy a kol., 1986; Scully a kol., 1988; Hureiki a kol., 1994; Froese a kol., 1999;

Gagnon a kol., 2000; Freuze a kol., 2005; Manar a kol., 2001; Hong a kol., 2009) a jsou příčinou především následujících problémů:

- 1) zvyšují spotřebu chloru při efektivním zabezpečování upravené vody chlorací (Hureiki a kol., 1994),
- 2) chlorací vznikají aldehydy, nitrily a další skupiny látek, které negativně ovlivňují organoleptické vlastnosti vody, především chuť a zápach (Freuze a kol., 1999; Manar a kol., 2001; Freuze a kol., 2005),
- 3) jsou potenciálním zdrojem biodegradabilního uhlíku, který vytváří živný substrát pro růst nežádoucích mikroorganismů v distribuční síti (Gagnon a kol., 2000),
- 4) jsou prekursory DBPs (DBPs – Disinfection By-Products) – především THMs a HAAs (Trehy a kol., 1986; Hureiki a kol., 1994).

Tvorbu THMs a HAAs při chloraci aminokyselin studovali např. Hureiki a kol. (1994) a Hong a kol. (2009). Ze závěrů těchto studií vyplývá, že spotřeba Cl_2 při chloraci a tvorba DBPs úzce souvisí se strukturou molekuly AMK. Hlavní roli hraje především počet a charakter funkčních skupin postranního řetězce. Čím více elektrodonorových skupin ($-\text{OH}$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}_2$) a dvojných vazeb molekula nese, tím větší množství chloru dokáže ve své struktuře navázat (Hong a kol., 2009). Autoři dále zjistili, že za tvorbu THMs jsou zodpovědné především aromatické AMK a že jsou produkovány v menší míře než HAAs. Aminokyseliny poskytující halogenderiváty kyseliny octové lze rozdělit na dvě skupiny podle lineární závislosti mezi spotřebou Cl_2 a potenciálem k tvorbě HAAs. Aminokyseliny s řetězovou strukturou vykazují pomalý nárůst tvorby HAAs se spotřebou Cl_2 . Jejich elektrodonorové funkční skupiny ochotně reagují s Cl_2 , čímž zvyšují jeho spotřebu, ale nejsou hlavními prekursory vzniku HAAs. Těmi jsou hlavně aromatické AMK (aromatický kruh je důvodem vysoké reaktivity s Cl_2) a dvě aminokyseliny s řetězovou strukturou – kyselina asparagová a kyselina glutamová (Hong a kol., 2009). Schéma vzniku HAA chlorací kyseliny asparagové ukazuje na obr. 6.



Obr. 6 Schéma vzniku HAA chlorací kyseliny asparagové (Hong a kol., 2009)

Účinnost konvenční úpravy vody koagulací pro odstranění těchto nízkomolekulárních látek je téměř nulová (Pivokonský a kol., 2009, 2012; Šafaříková a kol., 2013). Aminokyseliny (AMK) jsou tak v různém množství přítomné ve všech stupních úpravy vody (Hureiki a kol., 1994; Hong a kol., 2009; Elsellami a kol., 2010) a jejich koncentrace může dokonce v některých stupních úpravy růst (Hureiki a kol., 1994). Z výše uvedených důvodů je nutné věnovat odstranění AMK z pitné vody usilovnou pozornost a hledat nové způsoby jejich odstranění. Jako potenciální způsob eliminace AMK v pitné vodě se nabízí adsorpce na aktivním uhlí. Studie zaměřená na adsorpci AMK v kontextu úpravy vody však zcela chybí.

Adsorpce AMK byla doposud řešena pro aplikace v potravinářství, medicíně, biochemii nebo geochemii. Doposud byla zkoumána adsorpce aminokyselin na hydroxyapatitu (Kresak a kol., 1976), kaolinitu (Ikhsan a kol., 2004), montmorillonitu (Parbhakar a kol., 2007), polymerech (Liu a kol., 2007), zeolitech (Titus a kol., 2003), modifikovaném oxidu křemičitém (O'Connor a kol., 2006; Goscianka a kol., 2013, 2014) a aktivním uhlí (Vinu a kol., 2006). Z uvedených studií vyplývá, že adsorpční

účinnost aminokyselin je z hlediska jejich struktury ovlivněna především molekulovou hmotností, velikostí a geometrií molekuly, rozpustností, polaritou a přítomností funkčních skupin - karboxylových skupin, aminoskupin a dalších funkčních skupin (–OH, –S–) postranního řetězce (Pászti a Guzzi, 2009; Goscianska a kol., 2013; Greiner a kol., 2014). Na adsorpci mají kromě struktury a charakteru adsorbátu, vliv také povaha adsorbentu a vlastnosti roztoku. Mezi nejvýznamnější charakteristiky roztoku, které ovlivňují proces a průběh adsorpce AMK, patří hodnota pH, iontová síla, teplota a počáteční koncentrace adsorbátu (Tentorio a Canova, 1989; Titus a kol., 2003; Ikhsan a kol., 2004; Vinu a kol., 2006; O'Connor a kol., 2006; Liu a kol., 2007; Elsellami a kol., 2010; Clark a kol., 2012; Greiner a kol., 2014). Kombinace těchto faktorů pak určuje charakter a mechanismy adsorpce (Titus a kol., 2003; Goscianska a kol., 2013). Nejčastějšími mechanismy adsorpce AMK jsou elektrostatické interakce (O'Connor a kol., 2006), hydrofobní interakce (Vinu a kol., 2006; Clark a kol., 2012) a vodíkové můstky (Ikhsan a kol., 2004).

V oblasti úpravy pitné vody je adsorpce nízkomolekulárních přírodních látek předmětem studií zejména v souvislosti s odstraňováním nežádoucích toxinů (Pendleton a kol., 2001; Campinas a Rosa, 2006; Hang a kol., 2007; Dixon a kol., 2011; Hnat'uková a kol., 2011; Ho a kol., 2011). Existují i studie zabývající se odstraňováním COM peptidů (Hnat'uková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014). Studie, která by se v souvislosti s úpravou vody zabývala adsorpcí aminokyselin, však zcela chybí.

3 MATERIÁLY A METODIKA

3.1 Charakterizace adsorbentu

Při adsorpčních experimentech bylo použito granulované aktivní uhlí Picabiol 12x40 (Jacobi, Švédsko). Toto GAC je běžně komerčně dostupné, určené pro účely úpravy pitné vody a podle informací poskytovaných výrobcí vhodné pro adsorpci přírodních organických látek. Tento typ uhlí byl také v minulosti použit pro adsorpci AOM peptidů a vykazoval vysokou účinnost pro jejich odstranění (Kopecká a kol., 2014).

Před experimenty byl vzorek GAC extrahován v Soxhletově aparatuře, kde byl zbaven případných nečistot. Následovalo sušení při 110 °C do konstantní hmotnost (24 hod.). Takto připravený vzorek GAC byl skladován v exsikátoru.

3.1.1 Analýza povrchu aktivního uhlí a velikostní distribuce pórů

Strukturní vlastnosti GAC PIC – specifický povrch BET (S_{BET}), celkový objem pórů (V_{total}), objem mikropórů (V_{mikro}), povrch mezopórů (S_{mezo}) a mikroporozita ($V_{\text{mikro}}/V_{\text{total}}$) byly zjištěny procesem fyzikální adsorpce N_2 při 77 K za pomoci volumetrického přístroje ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Před samotnou analýzou byly vzorky AC nejdříve po dobu 24 hod vysoušeny při teplotě 105 °C a tlaku 0,1 Pa. Hodnota specifického povrchu byla vypočtena na základě standardní BET metody (Brunauer a kol., 1938). Hodnoty objemu mikropórů a povrchu mesopórů byly získány t-plot metodou a pomocí Lecloux-Picard master izotermy (Lecloux a Picard, 1979). Mikroporozita je vyjádřením procentuálního poměru objemu mikropórů vůči celkovému objemu všech pórů obsažených v GAC.

3.1.2 Stanovení povrchového náboje aktivního uhlí

Stanovení povrchového náboje GAC bylo provedeno potenciometrickou titrací podle metodiky Alvarez-Merino a kol. (2008). Roztok 0,01 M NaCl o objemu 400 ml a dávkou GAC 100 mg byl nejprve při konstantní teplotě 25 °C ponechán po dobu 48 hodin k ustálení rovnováhy a následně titrován z výchozí hodnoty pH 0,1 M HCl do hodnoty pH 3 a 0,1 M NaOH do hodnoty pH 11. Titrační činidla byla do roztoku dávkována automatickou byretou (Bürette Automatic III, Brand, SRN) a jednotlivé přídavky činily v intervalu 180 s 0,01 ml. Celý proces byl za účelem eliminace vlivu

vzdušného CO₂ proveden v dusíkové atmosféře. Titrace slepého vzorku byla provedena stejným způsobem a za stejných podmínek. Rovnováha bilance protonů byla vypočtena z následující rovnice (14) po odečtení spotřeb titračních činidel pro slepý vzorek a vzorek s GAC:

$$Q = \frac{1}{mS_{\text{BET}}} \times [V_0\{[\text{H}^+]_i - [\text{OH}^-]_i\} + V_t N_t - (V_0 + V_t)\{[\text{H}^+]_f - [\text{OH}^-]_f\}] \quad (14)$$

kde Q je povrchový náboj [$\mu\text{mol.m}^{-2}$], m hmotnost vzorku [g], S_{BET} specifický povrch [$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$], V_0 počáteční objem roztoku [l], V_t objem přidaného titračního činidla [l], N_t normalita titračního činidla [mol.l^{-1}], $[\text{H}^+]_i$ a $[\text{H}^+]_f$ jsou počáteční (initial) a konečná (final) koncentrace H^+ iontů [mol.l^{-1}] a $[\text{OH}^-]_i$ a $[\text{OH}^-]_f$ počáteční (initial) a konečná (final) koncentrace OH^- iontů [mol.l^{-1}].

Záporné hodnoty Q ukazují na přítomnost kyselých povrchových skupin, kladné hodnoty Q naopak indikují přítomnost zásaditých povrchových skupin. Hodnotu pH, při které je náboj Q nulový, označujeme jako nulový bod náboje GAC (pH_{NBN}).

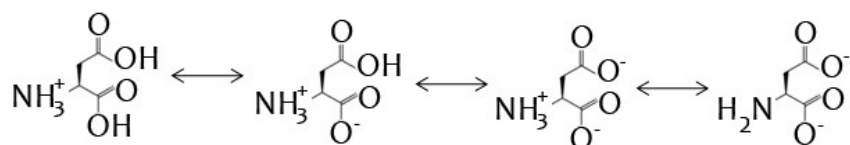
3.2 Charakterizace adsorbátu

Pro adsorpční testy byly zvoleny tři aminokyseliny odlišných vlastností, jejichž výskyt v přírodních vodách (Thurman, 1985; Hong a kol., 2009) a zastoupení v AOM (Brown a kol., 1997; Fang a kol., 2010) je dominantní: L – asparagová kyselina (Sigma-Aldrich, USA; analytická čistota látky $\geq 98 \%$), L – arginin (Sigma-Aldrich, USA; analytická čistota látky $\geq 98 \%$) a L – fenylalanin (Sigma-Aldrich, USA; analytická čistota látky $\geq 98 \%$).

3.2.1 Aminokyseliny

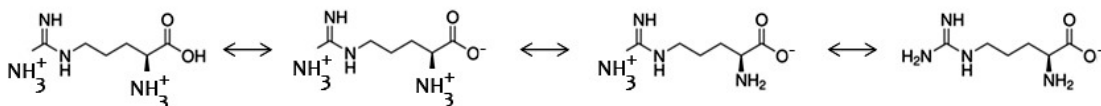
Základní charakteristiky vybraných AMK jsou uvedeny v tab. 1.

Kyselina asparagová. Kyselina asparagová (Asp) je vzhledem k převážně záporně nabitému postrannímu řetězci řazena mezi aminokyseliny kyselého charakteru. Převažující výskyt kyselých karboxylových skupin v její molekule předurčuje její polární a tím i hydrofilní charakter. V závislosti na pH se vyskytuje v několika formách, viz obr. 7.



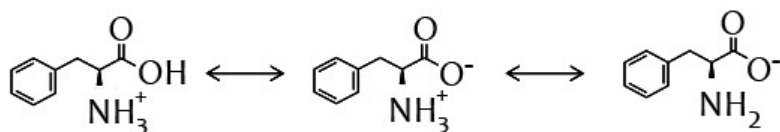
Obr. 7 Formy Asp v závislosti na rostoucím pH

Arginin. Arginin (Arg) obsahuje ve svém postranním řetězci převážně aminoskupiny – NH₂, je tedy aminokyselinou zásaditého charakteru. Kromě aminoskupin obsahuje molekula argininu také silně bazickou guanidylovou skupinu, díky které je tato aminokyselina považována za nejsilnější organickou bázi. Vzhledem ke svému silně bazickému charakteru nese arginin téměř v celé oblasti pH kladný náboj (obr. 8).



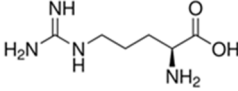
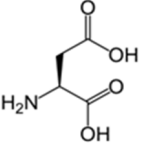
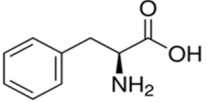
Obr. 8 Formy Arg v závislosti na rostoucím pH

Fenylalanin. Fenylalanin (Phe) je aminokyselina obsahující aromatický kruh. Postranní řetězec fenylalaninu má nepolární charakter, což mu umožňuje účastnit se hydrofobních interakcí. Forma aminokyseliny v závislosti na pH je patrná z obr. 9.



Obr. 9 Formy Phe v závislosti na rostoucím pH

Tab. 1 Základní charakteristiky vybraných aminokyselin (Vodrážka, 2007)

Adsorbát	Sumární vzorec	Strukturní vzorec	MH (Da)	pI	Funkční skupiny
L-arginin	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂		174,20	10,76	α -COOH ($pK_a = 2,17$) α -NH ₂ ($pK_a = 9,04$) guanidylová skupina ($pK_a = 12,48$)
L-kyselina asparagová	C ₄ H ₇ NO ₄		133,10	2,98	α -COOH ($pK_a = 2,09$) β -COOH ($pK_a = 3,86$) α -NH ₂ ($pK_a = 9,82$)
L-fenylalanin	C ₉ H ₁₁ NO ₂		165,19	5,48	α -COOH ($pK_a = 1,83$) α -NH ₂ ($pK_a = 9,13$)

3.2.2 Analýza rozpuštěného organického uhlíku

Koncentrace aminokyselin ve vzorku byla vyjadřována jako koncentrace rozpuštěného uhlíku DOC (Dissolved Organic Carbon – rozpuštěný organický uhlík). Koncentrace DOC byla po přefiltrování vzorku přes membránový filtr 0,22 μm (Milipore, USA) měřena analyzátozem celkového organického uhlíku Schimadzu TOC-V_{CHP} (Schimadzu Corporation, Japonsko). Použita byla diferenční metoda měření TC-IC, kdy je rozpuštěný organický uhlík (DOC) stanovován jako rozdíl mezi celkovým (TC) a anorganickým (IC) uhlíkem. Každé stanovení vzorku bylo provedeno třikrát a relativní chyba byla < 2 %. Přístroj byl kalibrován uhličitánem sodným (IC standard) a hydrogenftalátem sodným (TC standard) v koncentracích 1-30 mg.l^{-1} .

3.3 Adsorpční experimenty

3.3.1 Rovnovážné adsorpční experimenty a modelování dat

Za účelem zjištění vlivu vlastností roztoku, především pH a iontové síly, na adsorpci vybraných aminokyselin (AMK) byly provedeny rovnovážné vsádkové experimenty. Zásobní roztoky AMK koncentraci 500 mg.l^{-1} DOC byly ředěny demineralizovanou vodou o alkalitě 1,5 mmol.l^{-1} (upravena pomocí 0,125 M NaHCO₃) na požadované cílové koncentrace 1-200 mg.l^{-1} DOC. Výsledné roztoky o objemu 250

ml byly na zvolené hodnoty pH 5, 7 a 9 upraveny pomocí 0,1 M a 2 M HCl a 0,1 M a 2 M NaOH. Poté bylo k roztokům přidáno GAC PIC o dávce 400 mg.l⁻¹ a k potlačení biologické aktivity byl přidán azid sodný. Pro zjištění vlivu iontové síly na proces adsorpce byla připravena také série sklenic o výsledné koncentraci elektrolytu NaCl 0,01 mol.l⁻¹ a 0,3 mol.l⁻¹. Takto připravené roztoky byly v borosilikátových lahvích (Simax, ČR) promíchávány magnetickým míchadlem o 100 ot./min. při teplotě 25 °C po dobu 48 h až do ustavení rovnováhy. Následně byly vzorky za účelem odstranění částic uhlí filtrovány přes membránový filtr 0,22 µm (Milipore, USA). Zbytkové koncentrace modelových látek po adsorpci látek byly měřeny jako obsah DOC prostřednictvím analyzátoru TOC-V_{CHP} (Schimadzu Corporation, Japonsko). Ke všem koncentracím modelových látek byly připraveny a analyzovány i slepé vzorky bez adsorbentu.

Množství AMK adsorbovaných na GAC bylo vypočteno podle následující rovnice (15):

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (15)$$

kde q_e je množství AMK adsorbovaných na jednotku hmotnosti GAC v rovnováze [mg.g⁻¹], C_0 a C_e jsou počáteční a rovnovážné koncentrace AMK v roztoku [mg.l⁻¹], V je objem roztoku [l] a m hmotnost adsorbentu [g].

3.3.2 Kinetické adsorpční experimenty a modelování dat

Adsorpce AMK v závislosti na čase byla posouzena na základě kinetických adsorpčních experimentů. Testy byly provedeny s roztoky AMK o počáteční koncentraci 20 mg.l⁻¹ DOC a s GAC PIC o dávce 400 mg.l⁻¹ při hodnotách pH 5, 7 a 9. Série stejných 250 ml testovaných roztoků AMK byla připravena ředěním jejich zásobních roztoků o DOC cca 500 mg.l⁻¹ na požadovanou koncentraci pomocí demineralizované vody o celkové alkalitě 1,5 mmol.l⁻¹ (upravena pomocí 0,125 M NaHCO₃), pH roztoků bylo upraveno pomocí 0,1 M a 2 M HCl a 0,1 M a 2 M NaOH. Jednotlivé roztoky byly promíchávány ve 250 ml borosilikátových lahvích magnetickým míchadlem při 100 ot./min. při konstantní teplotě 25 °C. K potlačení biologické aktivity byl ke všem vzorkům přidán azid sodný. Zbytkové koncentrace, měřené jako obsah DOC, byly po odebrání vzorků v různých časových intervalech během 120 h (0 min, 10 min, 30 min, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 24, 48, 72 a 120 hod)

a jejich zfiltrování přes membránový filtr 0,22 μm za účelem odstranění částic uhlí analyzovány pomocí analyzátoru TOC-V_{CHP} (Schimadzu Corporation, Japonsko). Paralelně se vzorky AMK byly provedeny kinetické experimenty se slepými vzorky.

Množství AMK adsorbovaných v každém časovém intervalu na jednotku hmotnosti GAC, q_t [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] bylo vypočteno následujícím způsobem (16) (Zhang a kol., 2011a):

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (16)$$

kde C_0 je počáteční koncentrace AMK v roztoku [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$], C_t koncentrace AMK v určitý čas t [h], V objem roztoku [l] a m hmotnost sorbentu [g].

K popisu kinetiky adsorpce AMK byly použity dva empirické kinetické modely, pseudo-prvního řádu a pseudo-druhého řádu, rovnice 10) a 11).

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Charakterizace adsorbentu

Pro adsorpční experimenty bylo vybráno GAC Picabiol 12x40, které bylo již v minulosti využito pro adsorpci AOM peptidů, kde vykazovalo vysokou účinnost (Kopecká a kol., 2014). Na základě toho byla předpokládána i vysoká adsorpční účinnost pro adsorpci AOM aminokyselin.

4.1.1 Analýza povrchu aktivního uhlí a velikostní distribuce pórů

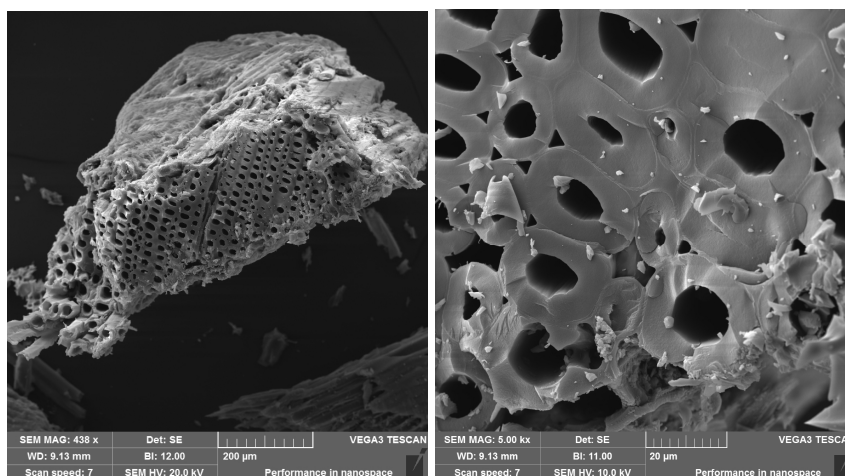
Texturní vlastnosti GAC PIC 12x40 - specifický povrch (S_{BET}), povrch mezopórů (S_{mezo}), celkový objem pórů (V_{total}), objem mezopórů a makropórů ($V_{\text{mezo+makro}}$), objem mikropórů (V_{mikro}) a z nich vypočtená hodnota mikroporozity ($V_{\text{mikro}}/V_{\text{total}}$) v porovnání s vlastnostmi druhů GAC použitých pro adsorpci AOM peptidů ve studiích Kopecká a kol. (2014) a Hnaťuková a kol. (2011) jsou shrnuty v tab. 2. Povrchová struktura GAC PIC 12x40 je názorně zobrazena na mikrofotografiích z elektronového skenovacího mikroskopu (SEM) na obr. 10. Makropóry (průměr > 50 nm) postupně ústí hluboko ve vnitřní struktuře GAC v mesopóry (průměr 2-50 nm) a mikropóry (průměr < 2 nm) (Newcombe, 2006).

Tab. 2 Texturní vlastnosti GAC PIC 12x40 v porovnání s GAC FTL830, F400 a N1240

GAC	PIC 12x40	FTL830 ^a	F400 ^b	N1240 ^b
<i>Základní charakteristiky</i>				
výrobní surovina	rostlinný materiál	uhlí	uhlí	uhlí
aktivační činidlo	H ₃ PO ₄	vodní pára	vodní pára	vodní pára
forma	granulovaná	granulovaná	granulovaná	granulovaná
<i>Texturní vlastnosti</i>				
S_{BET} [m ² .g ⁻¹]	1668	1039	1025	1110
S_{mezo} [m ² .g ⁻¹]	770	421	416	536
V_{total} [cm ³ .g ⁻¹]	1,2	0,63	0,59	0,7
$V_{\text{meso+makro}}$ [cm ³ .g ⁻¹]	0,75	0,33	–	–
V_{mikro} [cm ³ .g ⁻¹]	0,45	0,3	0,3	0,29
$V_{\text{mikro}}/V_{\text{total}}$ [%]	37	48	50	41

^aKopecká a kol., 2014; ^bHnaťuková a kol., 2011.

GAC PIC disponuje oproti jiným druhům AC (viz tab. 2) určených a používaných v technologii úpravy vody výrazně větším S_{BET} a S_{mezo} . Celkový objem mikropórů dosahuje dokonce dvojnásobné hodnoty než u GAC použitých pro adsorpci pesticidů alachloru a terbuthylazinu a COM peptidů ve studiích Hnat'uková a kol. (2011) a Kopecká a kol. (2014). Tento výrazný rozdíl v texturních vlastnostech je dán výběrem výchozí suroviny a výrobním postupem, zvláště pak aktivačním procesem (Bansal a Goyal, 2005; Knappe, 2006; Newcombe, 2006). PIC se vyrábí vysokoúčinnou aktivací rostlinného materiálu a jako aktivační činidlo se používá kyselina H_3PO_4 . Naproti tomu výchozí surovinou pro výrobu GAC použitých ve výše uvedených studiích je černé uhlí a aktivace je prováděna vodní parou. AC vyrobená z černého uhlí mají naopak ve srovnání s uhlím z rostlinných materiálů vyšší mikroporozitu. Z tohoto důvodu také PIC dosahuje ve srovnání s ostatními GAC uvedenými v tab. 2. nižší hodnoty.

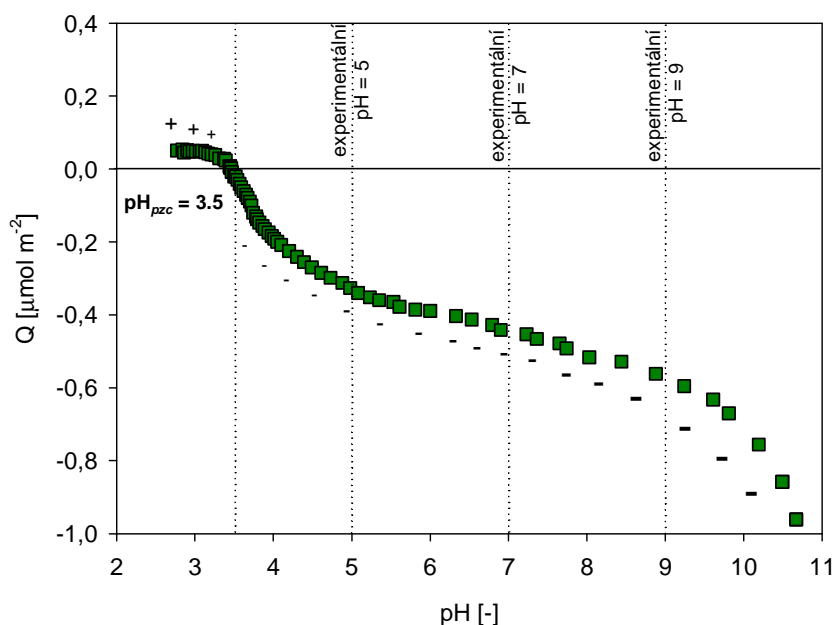


Obr. 10 Povrchová struktura aktivního uhlí Picabiol 12x40 (Jacobi, Švédsko) nasnímaná skenovacím elektronovým mikroskopem Vega (Tescan ČR)

4.1.2 Povrchový náboj aktivního uhlí

Vývoj povrchového náboje adsorbentu v závislosti na hodnotě pH roztoku má při adsorpci nabitých molekul adsorbátu zcela zásadní význam. Jeho stanovení, včetně stanovení pH_{NBN} , umožňuje predikovat chování adsorbentu při daných experimentálních podmínkách a tím identifikovat interakce uplatňující se při adsorpci (Bjelopavlic a kol., 1999; Moreno-Castilla, 2004; Newcombe, 2006; Hnat'uková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014).

Výsledek stanovení povrchového náboje PIC je patrný z obr. 11. Potenciometrickou titrací vzorku bylo prokázáno, že charakter a velikost povrchového náboje PIC se v závislosti na hodnotě pH roztoku výrazně mění. Hodnota pH_{NBN} je 3,5. To znamená, že PIC je při hodnotách $pH > 3,5$ převážně záporně nabit. Podobných výsledků při charakterizaci AC HP (PICA) vyrobeného ze stejné suroviny a aktivovaného stejným způsobem jako PIC dosáhli ve studii Newcombe a kol. (2002). Při experimentálních podmínkách daných v této studii nese tedy PIC při všech zvolených hodnotách pH roztoku (pH 5, 7, 9) převážně záporný náboj. Vznik záporného náboje na povrchu AC je zapříčiněn disociací kyslíkatých (kyselých) funkčních skupin (např. karboxylové, fenolové, laktolové a laktonové přítomných na povrchu AC (Moreno-Castilla, 2004).



Obr. 11 Povrchový náboj GAC PIC

4.2 Charakterizace adsorbátu

Pro adsorpční experimenty byly vybrány tři aminokyseliny odlišných strukturních vlastností Arg, Asp a Phe, které tvoří dominantní podíl ze všech aminokyselin obsažených ve vzorcích AOM sinic, převážně pak sinice *Microcystis aeruginosa* (Fang a kol., 2010). Uvedené aminokyseliny se neodstraňují koagulací a tvoří tak významný potenciální zdroj DBPs při úpravě vody (Trehly a kol., 1986; Hureiki a kol., 1994). Základní charakteristiky vybraných aminokyselin jsou uvedeny v kapitole 3.2.1.

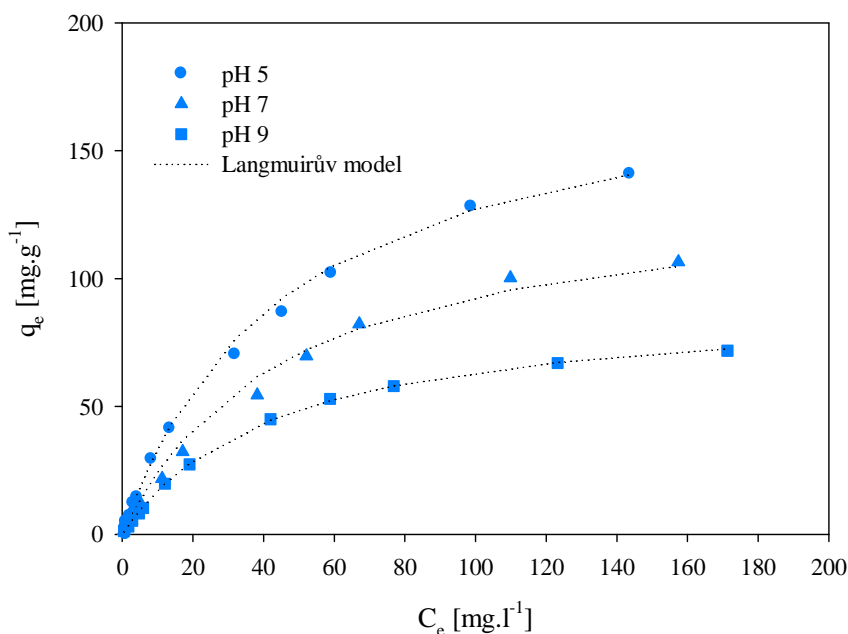
4.3 Adsorpční experimenty

4.3.1 Rovnovážné adsorpční experimenty

Závislost adsorpční kapacity GAC PIC pro testované aminokyseliny na počáteční koncentraci AMK byla zhodnocena na základě výsledků rovnovážných adsorpčních testů při hodnotách pH 5, 7 a 9 sestrojením adsorpčních izoterem (Langmuirův model).

Fenylalanin. Množství adsorbovaného Phe na PIC ukazuje obr. 12. Největší adsorpční kapacity bylo pro Phe dosaženo při pH 5. S rostoucím pH množství adsorbovaného Phe klesalo. Výrazněji se přitom rozdíl v adsorbovaném množství Phe projevuje při vyšších rovnovážných koncentracích ($C_e > 50 \text{ mg.l}^{-1}$). Vyšší adsorpční účinnost při pH 5 je nejspíše dána charakterem náboje PIC a Phe. Povrchový náboj GAC je při hodnotách pH nad $\text{pH}_{\text{NBN}} = 3,5$ převážně záporný a s rostoucím pH se množství jeho záporného náboje dále zvyšuje. Phe nese při pH 5 vzhledem k protonované aminoskupině převažující kladný náboj. Účastníci adsorpce jsou tedy za těchto podmínek nabity opačně a mezi molekulami Phe a povrchem GAC tak dochází k přitažlivým elektrostatickým interakcím a tím ke zvýšené míře adsorpce. Při vyšších hodnotách pH 7 a 9 se u Phe začíná projevovat převažující záporný náboj a současně roste i množství záporného náboje na GAC. Stejný charakter náboje Phe a PIC tak způsobuje mezi molekulami AMK a GAC vznik odpudivých elektrostatických sil. Ještě nižší účinnost adsorpce při pH 9 v porovnání s pH 7 je pravděpodobně způsobena silnějšími odpudivými elektrostatickými interakcemi v důsledku zvyšujícího se množství záporného náboje obou účastníků adsorpce. Míra adsorpce při hodnotách pH 7 a 9 je pak pravděpodobně dána hydrofobním charakterem Phe, kdy adsorpcí na povrch GAC

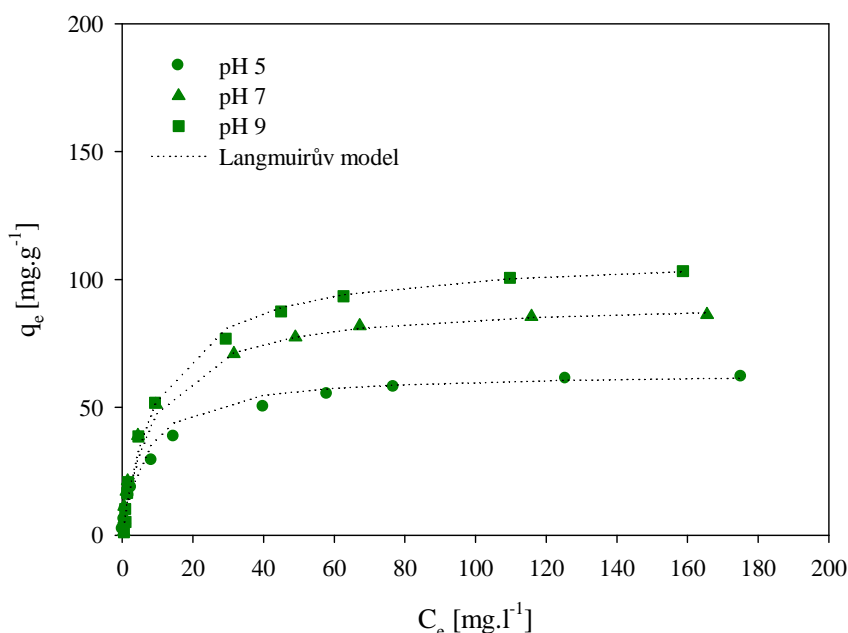
dochází ke snaze molekul AMK minimalizovat svůj povrch vůči molekulám vody (Gao a kol., 2008). K podobným výsledkům došli ve svých studiích Goscianska a kol. (2013, 2014), kdy největší adsorpční účinnost pro Phe byla zjištěna při pH 5,6. Nejvyšší míra adsorpce Phe při uvedeném pH je zde však vysvětlena skutečností, že je tato hodnota blízko hodnotě pI Phe (pI Phe = 5,48; Goscianska a kol., 2013). Při této hodnotě pH se molekula AMK jeví jako elektricky neutrální. Vyrovnáním kladného a záporného náboje může dojít ke smrštění molekul AMK do kompaktnějšího tvaru, což usnadní jejich přístup do pórovité vnitřní struktury adsorbentu. Nicméně s ohledem na molekulovou hmotnost a strukturu Phe, viz tab. 1., je toto vysvětlení velmi málo pravděpodobné. Smrštění molekuly v oblasti pI je sice reálně možné, na velikost již tak malé molekuly Phe však bude mít velmi malý vliv. Adsorpci Phe na různých druzích adsorbentů popisují ve svých pracích také Clark a kol. (2012) a Titus a kol. (2003). Clark a kol. (2012) zkoumali adsorpční účinnost Phe na AC při pH 2-10. Nejnižší účinnost adsorpce byla zjištěna při pH 2, kdy jsou Phe i adsorbent nabitý kladně, a dochází tak mezi nimi k elektrostatickému odpuzování. K adsorpci zde tedy dochází vzhledem k hydrofobnímu charakteru Phe prostřednictvím hydrofobních interakcí. V rozmezí pH 4-6 se účinnost adsorpce příliš neměnila a dominantním mechanismem tak byly vzhledem k opačnému náboji účastníků adsorpce přitažlivé elektrostatické interakce. Při pH > 10 pak došlo elektrostatickému odpuzování vlivem převažujícího záporného náboje na povrchu adsorbentu i molekul Phe. Naopak práce Titus a kol. (2003) uvádí, že adsorpční účinnost Phe není závislá na pH, ale na teplotě (se vrůstající teplotou míra adsorpce klesá, reakci je možné považovat za exotermickou) a je určena mírou hydrofobních interakcí. Při studovaných hodnotách pH 3, 6 a 9 totiž došlo jen k minimálním rozdílům v adsorbovaném množství Phe. To může být ale dáno i skutečností, že adsorbent (zeolit NaZSM-5) je vysoce hydrofobní a interakcemi s Phe se snaží minimalizovat styk s molekulami vody. Značný význam hydrofobním interakcím při adsorpci Phe na mezoporézním oxidu křemičitém SBA-15 (nese na svém povrchu $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si}\equiv$) přisuzují ve své práci i Gao a kol. (2008).



Obr. 12 Adsorpční izotermy Phe při hodnotách pH 5, 7 a 9 na GAC PIC

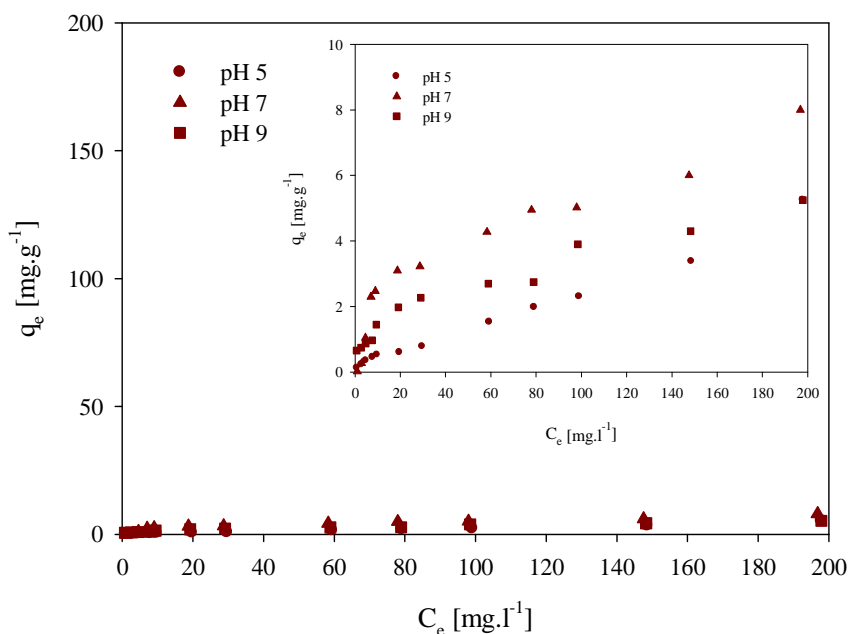
Arginin. V případě Arg (obr. 13) se adsorpční kapacita GAC PIC s rostoucím pH zvyšuje. PIC sice opět nese při všech experimentálních hodnotách pH záporný náboj, jehož množství se s rostoucím pH ještě dále zvyšuje, ale nábojové charakteristiky Arg jsou ve srovnání s Phe vzhledem k jejich odlišné struktuře molekul různé. Charakter funkčních skupin vázaných v postranním řetězci způsobuje, že Arg nese při všech zvolených hodnotách pH převažující kladný náboj. Náboj Arg a GAC je tedy vždy opačný. Nárůst účinnosti adsorpce se zvyšujícím se pH je tak ovlivněn růstem záporného náboje na povrchu GAC. Největší účinnosti adsorpce je tedy u Arg dosahováno při pH 9, kdy je množství záporného náboje GAC největší. Podobných výsledků, kdy účinnost adsorpce AMK zásaditého charakteru rostla se zvyšujícím se pH, bylo dosaženo i ve studiích Gao a kol. (2008) a Vinu a kol. (2006). Studie Gao a kol. (2008) se zabývala adsorpcí několika AMK, mimo jiné právě Arg, v závislosti na typu adsorbentu a chemismu roztoku. Zjistili, že adsorpce Arg se v rozmezí pH 2,5-10 zvyšovala a vzhledem k pH_{NBN} adsorbentu SBA-15 ($pH_{NBN} = 2,7$; nese tedy opačný náboj než Arg) jsou hlavním mechanismem jeho adsorpce elektrostatické interakce. Vinu a kol. (2006) zkoumali účinnost adsorpce aminokyseliny histidin (His). His je stejně jako Arg aminokyselina zásaditého charakteru. Zjistili, že adsorpční účinnost His závisí na pH. Ze studovaných hodnot pH 5,0; 7,5 a 9,6 bylo největší množství

adsorbováno při hodnotě pH 7,5 a nejvyšší míry adsorpce dosáhl His v kyselých podmínkách, tedy při pH 5. Nejvyšší adsorpční účinnost pro pH 7,5 byla vysvětlena skutečností, že tato hodnota pH se velice blíží pI His (pI His = 7,47; Vinu a kol., 2006). Celkový náboj His je zde nulový, nedochází tak k odpudivým elektrostatickým interakcím mezi molekulami His a povrchem adsorbentu a přitažlivé intramolekulární interakce mezi molekulami His umožňují konformace molekul lépe prostupných do vnitřní struktury adsorbentu (Vinu a kol., 2006). Vzhledem k tomu, že pI Arg je 10,76 (Vodrážka, 2007), tedy vysoko nad nejvyšší testovanou hodnotou pH, nebylo u Arg možné tento jev posoudit. Zkoumána byla i adsorpce další AMK zásaditého charakteru – lysinu (Lys) (O'Connor a kol., 2006). Účinnost jeho adsorpce byla studována v rozmezí hodnot pH 3-6 a byla zjištěna vzrůstající míra adsorpce se zvyšujícím se pH. Při studovaných hodnotách pH nese Lys pozitivní náboj, zatímco adsorbent je nabitý záporně. Dominantním mechanismem adsorpce jsou tedy elektrostatické interakce (O'Connor a kol., 2006). Naopak zanedbatelný vliv pH na adsorpci Arg na adsorbentu na bázi celulózy byl zjištěn ve studii Liu a kol. (2007). Účinnost adsorpce mezi hodnotami pH 2-10 se příliš neměnila. Prokázán byl naopak vliv teploty, kdy se zvyšující se teplotou míra adsorpce rostla a reakci je tedy možné považovat za endotermickou.



Obr. 13 Adsorpční izotermy Arg při hodnotách pH 5, 7 a 9 na GAC PIC

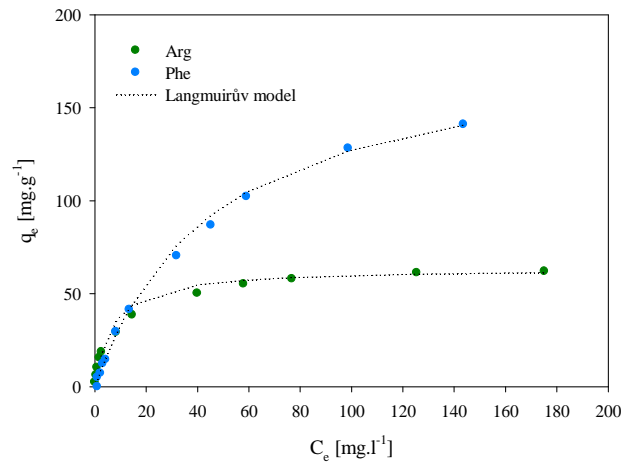
Kyselina asparagová. V případě Asp (obr. 14) je zjevné, že pH na její adsorpci nemá žádný vliv, respektive k adsorpci u této AMK ve studovaném rozpětí pH (pH = 5-9) téměř nedochází. Asp jako aminokyselina kyselého charakteru nese kromě α -COOH skupiny v postranním řetězci ještě další karboxylovou skupinu, což způsobuje, že u Asp již v poměrně nízkých hodnotách pH (pH < 4) převažuje záporný náboj. Zároveň dochází ke stejnému jevu i u GAC (viz výše). Téměř nulová adsorpční účinnost PIC pro Asp je tedy pravděpodobně způsobena silnými odpuzivými elektrostatickými interakcemi vlivem růstu záporného náboje AMK i GAC se zvyšujícím se pH. K podobným závěrům při adsorpci Asp došli i v jiných studiích (Ikhsan a kol., 2004; Gao a kol., 2008; Greiner a kol., 2014). Greiner a kol., (2014) zkoumali adsorpci kyseliny asparagové a glutamové (Glu) na γ -Al₂O₃ v rozmezí hodnot pH 3-10 při třech různých počátečních koncentracích Asp a Glu 0,01; 0,1 a 1,0 mM. Zjistili, že účinnost adsorpce strmě klesá s rostoucí hodnotou pH, a to od pH 3 do cca pH 8 (odpovídá *pI* γ -Al₂O₃, *pI* γ -Al₂O₃ ~ pH 8-9) (Greiner a kol., 2014), kdy se již míra adsorpce nemění. Přechodem přes hodnotu *pI* dojde u adsorbentu ke změně převažujícího náboje z kladného na záporný, čímž se původně přitažlivé elektrostatické interakce mezi opačně nabitou AMK Asp a γ -Al₂O₃ změni na odpuzivé. Téměř shodných výsledků bylo dosaženo i u aminokyseliny Glu, jejíž molekula má velmi podobnou strukturu jako Asp (Greiner a kol., 2014). Velmi nízké účinnosti adsorpce Asp na kaolinitu dosáhli i ve studii Ikhsan a kol. (2004). Míra adsorpce v rozmezí pH 3-10 se pohybovala pouze mezi 10-18 %. Ve studii Gao a kol. (2008) zkoumali adsorpci Glu a dalších AMK na SBA-15. Zjistili, že u AMK Glu, vzhledem ke stejným nábojovým charakteristikám jako má adsorbent, k adsorpci vůbec nedochází. Hlavním mechanismem adsorpce Glu jsou tedy pravděpodobně elektrostatické interakce, kdy mezi stejně nabitým adsorbentem a molekulami Glu dochází k silným odpuzivým elektrostatickým interakcím. Při adsorpci Glu na hydrofilní TiO₂ ve studii Tentorio a Canova (1989) byla adsorpce zjištěna jen při velmi nízkých (pH okolo 3,5) a vysokých hodnotách pH (pH > 8). V rozmezí pH mezi těmito hodnotami adsorpce neprobíhala.



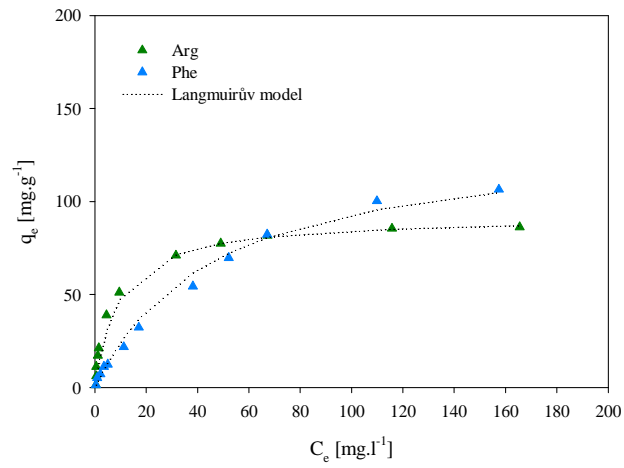
Obr. 14 Výsledky adsorpce Asp při hodnotách pH 5, 7 a 9 na GAC PIC

Obr. 15 porovnává adsorbované množství Arg a Phe při studovaných hodnotách pH 5, 7 a 9. Je zjevné, že adsorpce Arg v porovnání s Phe dosahuje při nižších počátečních koncentracích AMK ($C_0 < 30 \text{ mg.l}^{-1}$) větší účinnosti, a to při všech hodnotách pH. Naopak u vyšších počátečních koncentrací AMK ($C_0 > 100 \text{ mg.l}^{-1}$) je při pH 5 a 7 účinnější adsorpce Phe. Při pH 5 (obr. 15a) je při nižších počátečních koncentracích ($C_0 < 30 \text{ mg.l}^{-1}$) účinnost adsorpce Arg vyšší jen nepatrně. Při $C_0 > 30 \text{ mg.l}^{-1}$ začíná být míra adsorpce vyšší pro Phe a s rostoucí počáteční koncentrací se dále významně zvyšuje, zatímco u Arg adsorpce se zvyšující se C_0 vzroste jen nepatrně a od $C_0 = 80 \text{ mg.l}^{-1}$ je téměř konstantní. Při pH 7 (obr. 15b) je situace odlišná. Při nižších počátečních koncentracích, a to až do $C_0 = 100 \text{ mg.l}^{-1}$, je účinnost adsorpce pro Arg vyšší znatelněji a nad $C_0 = 100 \text{ mg.l}^{-1}$ již rozdíl v účinnostech adsorpce obou AMK není tak velký jako při pH 5, přičemž zůstává zachována vyšší míra adsorpce pro Phe. Při pH 9 (obr. 15c) je adsorpce Arg v porovnání s Phe účinnější při všech počátečních koncentracích. Těmto zjištěním odpovídají i hodnoty parametru b vypočtené na základě Langmuirova modelu (tab. 3), které jsou u Arg v průměru cca 5 krát vyšší než u Phe. Velice dobře je tento jev patrný také z grafů kinetických testů pro AMK Arg a Phe, které probíhaly při počáteční koncentraci $C_0 = 20 \text{ mg.l}^{-1}$ (viz kap. 4.3.3).

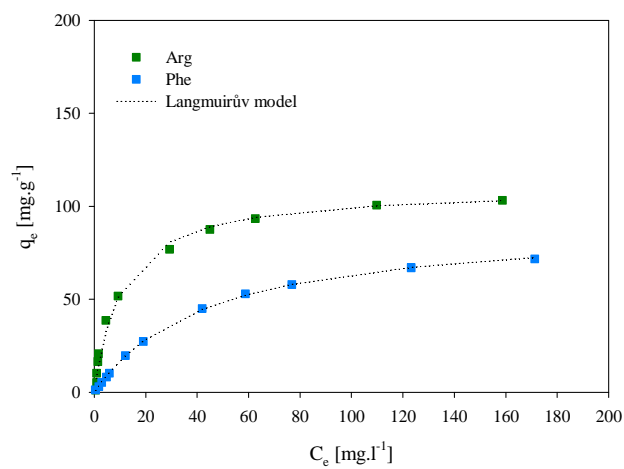
a)



b)

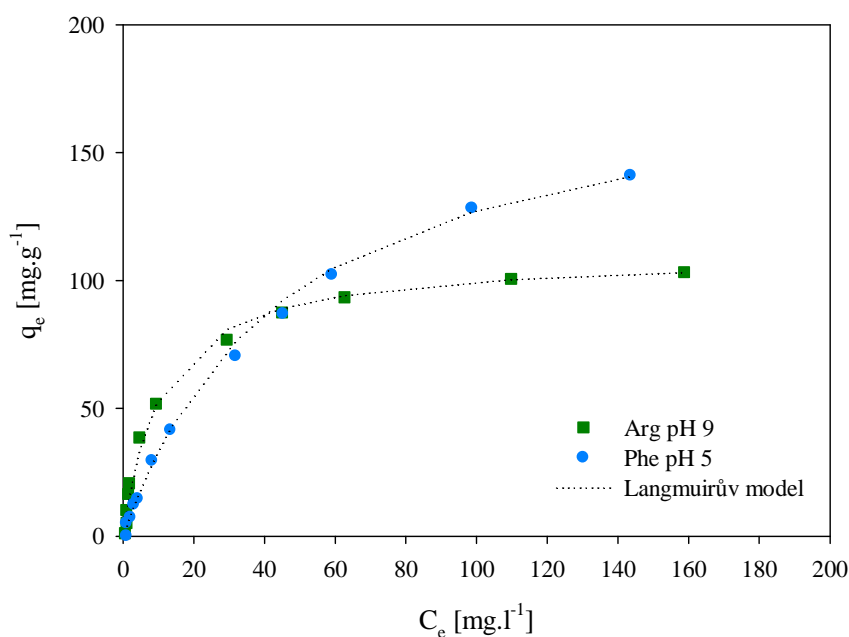


c)



Obr. 15 Adsorpční izotermy Phe a Arg při hodnotách pH 5 (a), 7 (b) a 9 (c) na GAC PIC

Srovnáme-li závislost účinnosti adsorpce na počáteční koncentraci AMK při hodnotách pH, při kterých došlo pro dané AMK k nejvyšší adsorpční účinnosti, tedy adsorpci Arg při pH 9 a adsorpci Phe při pH 5 (obr. 16), zjistíme, že výše popsaný jev se zde uplatňuje stejně. Při nižších počátečních koncentracích ($C_0 < 80 \text{ mg.l}^{-1}$) je účinnější adsorpce Arg a při $C_0 > 80 \text{ mg.l}^{-1}$ je již míra adsorpce vyšší u Phe.



Obr. 16 Adsorpční izotermy Arg při pH 9 a Phe při pH 5 na GAC PIC

Souhrnně odpovídají zjištěné poznatky o adsorpci AOM AMK výsledkům studie Kopecké a kol. (2014) a Hnaťukové a kol. (2011). Studie Kopecká a kol. (2014) posuzovala adsorpci COM peptidů sinice *Microcystis aeruginosa* na GAC PIC při hodnotách pH 5, 7 a 8. Největšího adsorbovaného množství bylo dosaženo při pH 5, kdy byl celkový náboj adsorbentu a adsorbátu opačný (COM peptidy nesly kladný náboj, GAC záporný náboj), a mohly se tak uplatnit přitažlivé elektrostatické interakce. S růstem pH, tedy při hodnotách pH 7 a 8, došlo k poklesu účinnosti adsorpce, a to vlivem zvyšování záporného náboje obou účastníků adsorpce. Zároveň byla vyšší míra adsorpce při pH 5 přisuzována vhodné konformaci molekul COM peptidů vlivem nižších mezimolekulárních odpudivých interakcí. Přibližně dvakrát vyšší účinnosti při pH 5 v porovnání s pH 8 dosáhla adsorpce COM peptidů stejného druhu sinice i ve studii Hnaťuková a kol. (2011).

Adsorpce Arg i Phe shodně probíhala nejlépe při pH, kdy byl náboj AMK a GAC opačný, tedy při pH 9, respektive při pH 5. Za těchto podmínek se mohly uplatnit přitažlivé elektrostatické interakce, a adsorpce tak dosahovala vysoké účinnosti. Pro Asp byla naopak účinnost adsorpce téměř nulová. Při všech zvolených hodnotách pH byly totiž Asp i GAC nabitý záporně, přičemž množství záporného náboje se s rostoucím pH ještě zvyšovalo, což vedlo k silnému elektrostatickému odpuzování mezi molekulami Asp a povrchem GAC.

Experimentální data pro Arg a Phe byla vyhodnocena za pomoci Freundlichova a Langmuirova modelu rovnovážné koncentrace. Parametry obou modelů pro rovnovážnou adsorpci Arg a Phe shrnuje tab. 3. U aminokyseliny Asp nebyla vzhledem k téměř neprobíhající adsorpci data modelována.

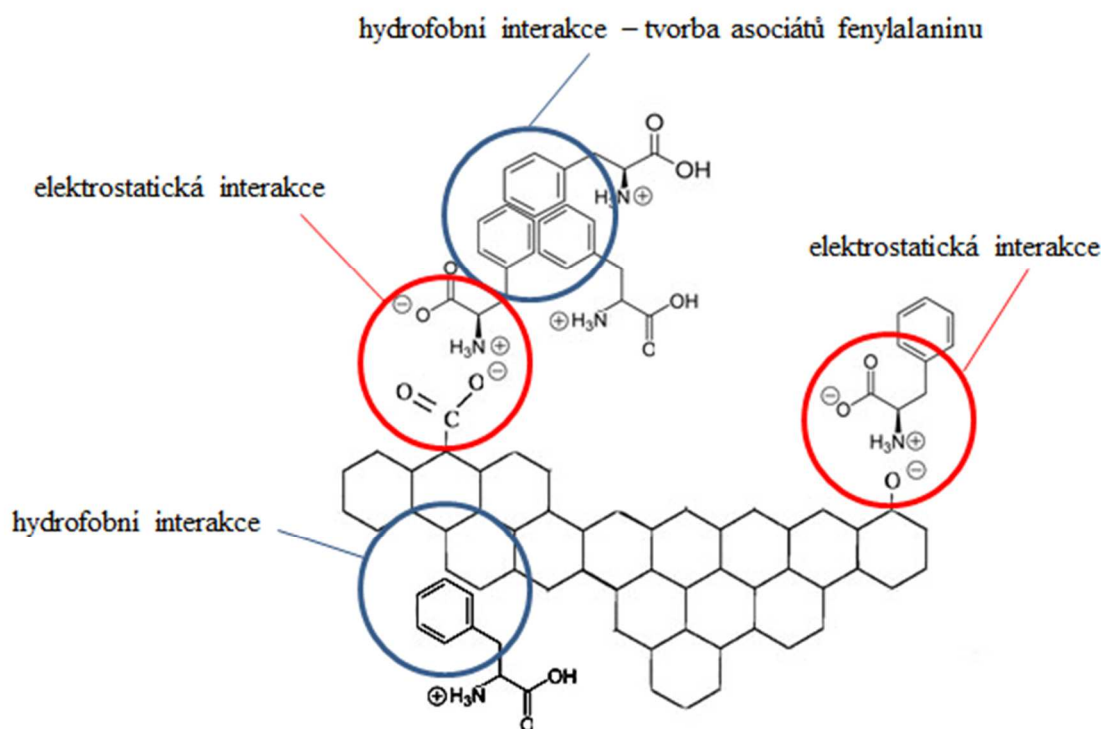
Tab. 3 Parametry Freundlichova a Langmuirova modelu izoterem pro adsorpci Arg a Phe na GAC PIC 12x40 při pH 5, 7 a 9

ARG	pH	Freundlich			Langmuir		
		K_f	$1/n$	R^2	a_m	b	R^2
	5	14,57	0,31	0,964	63,69	0,15	0,998
	7	20,27	0,32	0,936	91,74	0,11	0,986
	9	18,42	0,38	0,947	109,90	0,10	0,997
PHE	pH	Freundlich			Langmuir		
		K_f	$1/n$	R^2	a_m	b	R^2
	5	5,43	0,71	0,984	185,19	0,02	0,990
	7	4,64	0,66	0,990	135,14	0,02	0,962
	9	2,81	0,69	0,969	90,91	0,02	0,994

Jednotky: K_f [(mg.g⁻¹)(l.mg⁻¹)^{1/n}], n [-], R [-], a_m [mg.g⁻¹], b [l.mg⁻¹].

Z koeficientů determinace je patrné, že experimentální data adsorpce obou AMK lépe reprezentuje Langmuirův model. Hodnoty parametrů K_f a a_m odpovídají povrchové koncentraci adsorbátu při jeho úplném pokrytí GAC monovrstvou (Kopecká a kol., 2014). Trend rostoucí účinnosti adsorpce s klesajícím pH pro Phe, respektive s rostoucím pH pro Arg byl potvrzen oběma modely. Parametry $1/n$ a b postihují adsorpční sílu/energii. Vyšší hodnoty parametru b u Arg ve srovnání s Phe ukazují, že adsorpce pravděpodobně probíhá u obou AMK rozdílnými mechanismy a její průběh v závislosti na C_0 bude mít jiný charakter (popsáno výše). Velmi nízké hodnoty

parametru b u Phe naznačují, že při adsorpci této AMK došlo k obsazování převážně pórů s nižší energií (tedy mezo- a makropórů), a tedy vyšší míra adsorpce Phe při vyšších C_0 ve srovnání s Arg nebyla dána jen přímými interakcemi mezi účastníky adsorpce (Campinas a Rosa, 2006; Kopecká a kol., 2014). Stejně tak více jak dvakrát větší hodnoty parametru $1/n$ u Phe než u Arg poukazují na to, že povaha adsorpce uvedených AMK se liší. Vyšší hodnoty parametru $1/n$ u Phe naznačují, že adsorpční vazby nejsou příliš silné a při adsorpci se neuplatňují pouze přímé interakce mezi molekulami AMK a povrchem GAC, ale roli hrají i jiné faktory, např. přitažlivé síly mezi molekulami AMK (Snoeyink a Summers, 1999; Ho a kol., 2011, Zhang a kol., 2011a). V případě Phe by mohl být vysvětlením jeho hydrofobní charakter. Vzhledem k nepolární povaze jeho postranního řetězce je totiž velmi pravděpodobné, že důležitým mechanismem uplatňujícím se při adsorpci jsou kromě elektrostatických sil také hydrofobní interakce. Molekuly Phe se pomocí hydrofobních interakcí snaží minimalizovat styk s vodným roztokem a vzájemně se orientují hydrofobními částmi k sobě. Vytěšňování vody z prostoru mezi hydrofobními částmi molekul vede k tvorbě asociátů tvořených několika molekulami Phe, které se pak jako celek díky již výše popsaným elektrostatickým interakcím sorbují na povrchu GAC, viz obr. 18. Tento efekt, při kterém dochází k tvorbě asociátů, se uplatňuje až při vyšších koncentracích Phe, a je tak pravděpodobně hlavní příčinou výše popsaného nárůstu adsorpční účinnosti při jeho vyšších počátečních koncentracích ($C_0 > 30 \text{ mg.l}^{-1}$). Rozdíl v účinnosti adsorpce při různých hodnotách pH je pak způsoben již popsaným mechanismem elektrostatických sil, kdy se s rostoucím pH zvyšuje množství záporného náboje na povrchu GAC, což se následně projeví nárůstem repulzních sil. Vedle tvorby asociátu Phe pomocí vzájemných hydrofobních interakcí se při adsorpci Phe mohou uplatňovat také přímé hydrofobní vazby s povrchem GAC, viz obr. 18 (Titus a kol., 2003; Clark a kol., 2012). U Arg se naopak projevují pouze elektrostatické interakce mezi jednotlivými molekulami a povrchem GAC (O'Connor a kol., 2006).



Obr. 18 Mechanismy adsorpce Phe na GAC

Je zřejmé, že účinnost adsorpce AMK je závislá především na hodnotě pH, která ovlivňuje velikost a charakter náboje na povrchu GAC a AMK a že adsorbované množství AMK roste se zvyšující se počáteční koncentrací adsorbátu v roztoku. K obdobným závěrům, avšak na jiných adsorbentech než je GAC došli i v jiných studiích (Vinu a kol., 2006; Clark a kol., 2012; Goscianska a kol., 2013, 2014).

Dále bylo prokázáno, že hlavním mechanismem adsorpce AOM aminokyselin jsou s ohledem na povrchový náboj AMK a GAC elektrostatické interakce, přičemž zásadní roli hraje podíl nábojů mezi AMK a GAC. Vysoké účinnosti adsorpce je dosahováno za předpokladu, že je záporný náboj GAC kompenzován alespoň minimálním kladným či dostatečně malým záporným nábojem AMK. V případě Phe pak hrají za podmínek, kdy se nemohou uplatnit přitažlivé elektrostatické interakce, důležitou roli hydrofobní interakce. Elektrostatické interakce jsou spolu s hydrofobními interakcemi při adsorpci AMK považovány za dominantní i v jiných studiích (Titus a kol., 2003; O'Connor a kol., 2006; Clark a kol., 2012).

4.3.2 Rovnovážné adsorpční experimenty s iontovou silou

Obr. 19 a 20 ukazují výsledky rovnovážných adsorpčních testů pro Arg a Phe při pH 5 (a), 7 (b) a 9 (c) a IS (0,01 M a 0,3 M NaCl). Odpovídající parametry Freundlichova a Langmuirova modelu pak shrnuje tab. 4. U AMK Asp nemělo zvýšení IS na účinnost adsorpce žádný vliv. Téměř zanedbatelná adsorpční účinnost byla stejně jako při testech s nulovou IS zjištěna i při experimentech s 0,1 M a 0,3 M NaCl. Tvrzení, že zvýšením IS při adsorpci stejně nabitého adsorbentu a adsorbátu dojde potlačení odpudivých elektrostatických sil ionty přidané soli k nárůstu účinnosti adsorpce, tedy nebylo potvrzeno. V souvislosti s téměř neprobíhající adsorpcí nebyla data modelována a nejsou uvedena v tab. 4.

Z obr. 19 a 20 je zjevné, že zvýšení iontové síly (IS) má na adsorpci Arg a Phe AMK rozdílný účinek, přičemž trend klesající účinnosti adsorpce Phe, respektive rostoucí účinnosti adsorpce Arg, se vzrůstajícím pH zůstal v porovnání s testy s nulovou IS zachován (viz kap. 4.3.1). Zatímco u Arg (obr. 19) došlo k významnému poklesu účinnosti adsorpce se vzrůstající IS, míra adsorpce Phe (obr. 20) se výrazně nemění. Při nižší IS (0,01 M NaCl) se množství adsorbovaného Arg na GAC PIC při všech studovaných hodnotách pH snížilo v průměru o cca 13 %. Zvýšením koncentrace NaCl na 0,3 M došlo k poklesu účinnosti adsorpce dokonce v průměru o cca 50 %. Výsledky potvrzují i hodnoty parametru a_m Langmuirova modelu v tab. 4. Vlivem vyšší IS (0,3 M NaCl) klesla hodnota parametru a_m o 31,84 mg.g⁻¹ při pH 5, o 46,69 mg.g⁻¹ při pH 7 a o 54,65 mg.g⁻¹ při pH 9 v porovnání s testy s nulovou iontovou silou. Při nižší iontové síle (0,01 M NaCl) nebyl negativní vliv tak významný. Množství adsorbovaného Arg pokleslo při všech hodnotách pH v průměru o cca 10 mg.g⁻¹ (viz tab. 3 a tab. 4).

Tab. 4 Parametry Freundlichova a Langmuirova modelu izoterem pro adsorpci Arg a Phe na GAC PIC 12x40 při pH 5, 7 a 9 a IS 0,01 M a 0,3 M NaCl

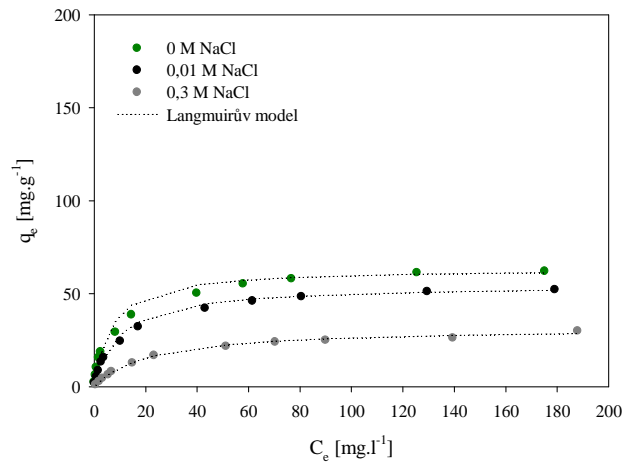
ARG	pH	Freundlich			Langmuir		
		K_f	$1/n$	R^2	a_m	b	R^2
0,01 M NaCl	5	9,16	0,37	0,954	54,64	0,10	0,999
	7	11,80	0,41	0,933	80,65	0,07	0,984
	9	14,83	0,86	0,864	100,00	0,07	0,997
0,3 M NaCl	5	2,66	0,50	0,948	31,85	0,05	0,995
	7	2,49	0,54	0,925	45,05	0,04	0,989
	9	2,49	0,63	0,930	55,25	0,03	0,992
PHE	pH	Freundlich			Langmuir		
		K_f	$1/n$	R^2	a_m	b	R^2
0,01 M NaCl	5	5,51	0,70	0,978	188,68	0,02	0,995
	7	4,56	0,66	0,990	135,14	0,02	0,963
	9	2,77	0,69	0,970	90,09	0,02	0,995
0,3 M NaCl	5	4,82	0,72	0,983	178,57	0,02	0,991
	7	4,38	0,65	0,991	131,58	0,02	0,962
	9	2,67	0,64	0,930	86,97	0,02	0,995

Jednotky: $K_f[(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{l}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}]$, n [-], R [-], a_m [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$], b [$\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$].

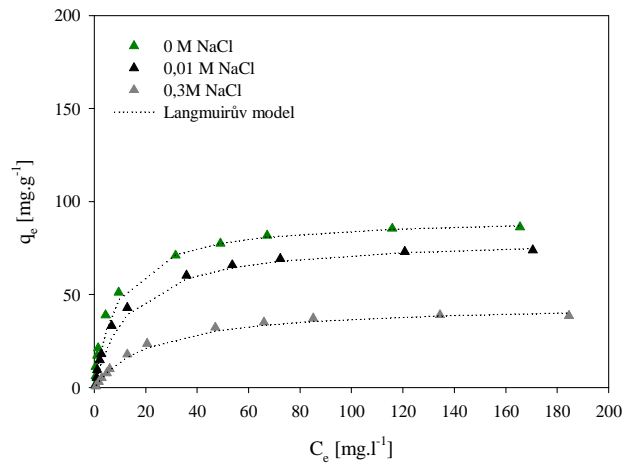
Významný pokles účinnosti adsorpce se zvyšující se IS je pravděpodobně způsoben velkou hustotou iontů přidané soli, které stíněním zabráňují přitažlivým elektrostatickým silám působícím mezi molekulami GAC a AMK. Při nízké povrchové koncentraci adsorbátu na povrchu adsorbentu dochází vlivem zvýšené IS k posílení či zeslabení míry adsorpce. V případě, že je náboj adsorbentu i adsorbátu opačný, účinnost adsorpce se pravděpodobně vlivem stínění přitažlivých elektrostatických interakcí ionty přidané soli sníží. Pokud na adsorbentu a adsorbátu převažuje stejný náboj, může být účinnost adsorpce přidáním elektrolytu zvýšena. Ionty přidané soli v tomto případě potlačí odpudivé elektrostatické síly mezi stejně nabitými účastníky adsorpce, čímž dojde ke zvýšení míry adsorpce (Moreno-Castilla, 2004; Knappe, 2006). Arg a PIC mají při zvolených hodnotách pH vždy opačný náboj, a zvýšením IS roztoku tedy došlo ke snížení účinnosti adsorpce. Podobných výsledků bylo dosaženo v dalších studiích (Vinu a kol., 2006; O'Connor a kol., 2006; Liu a kol., 2007; Gao a kol., 2008). Ve studii Gao a kol. (2008) kleslo adsorbované množství Arg při zvýšení koncentrace NaCl z 0 na $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ o téměř 80 %. Za možné důvody považují pokles rozpustnosti Arg s přidáním soli a větší afinitu iontů Na^+ k povrchu adsorbentu, což způsobuje omezení působení přitažlivých sil mezi adsorbentem a molekulami Arg. Při adsorpci Arg ve

studii Liu a kol. (2007) zjistili, že adsorpce se vlivem IS do koncentrace soli NaCl 0,3 M příliš neměnila a při IS nad 0,3 M NaCl účinnost adsorpce klesla. Ve studii O'Connor a kol. (2006) došlo zvýšením IS při adsorpci Lys (podobná struktura jako Arg) k prudkému poklesu účinnosti adsorpce, kdy množství adsorbovaného Lys pokleslo až na 4 % oproti množství adsorbovanému při nulové IS. Při adsorpci His ve studii Vinu a kol. (2006) došlo nejprve zvýšením IS roztoku z 0,01 M na 0,02 M k mírnému nárůstu míry adsorpce, ale poté dalším zvýšením IS roztoku na 0,05 M účinnost adsorpce opět klesla. Vlivem IS na adsorpci aminokyselin se zabývali také Sebben a Pendleton (2015). Ti studovali adsorpci AMK Gly, Glu a Lys při dvou iontových silách – 0,01 M a 0,1 M NaCl. Zjistili, že adsorbované množství AMK zvýšením IS roztoku 0,01 M NaCl významně kleslo a při 0,1 M NaCl došlo dokonce k inhibici adsorpce. U AMK Phe byl v porovnání s Arg pozorován velmi malý vliv IS na účinnost adsorpce. Při nižší IS (0,01 M NaCl) byla míra adsorpce při všech hodnotách pH srovnatelná s účinností při nulové IS. V případě vyšší IS (0,3 M NaCl) došlo za všech experimentálních podmínek k mírnému poklesu míry adsorpce. Tyto výsledky potvrzují výše uvedenou skutečnost, že při adsorpci Phe hrají kromě elektrostatických sil důležitou roli také již výše popsané hydrofobní interakce.

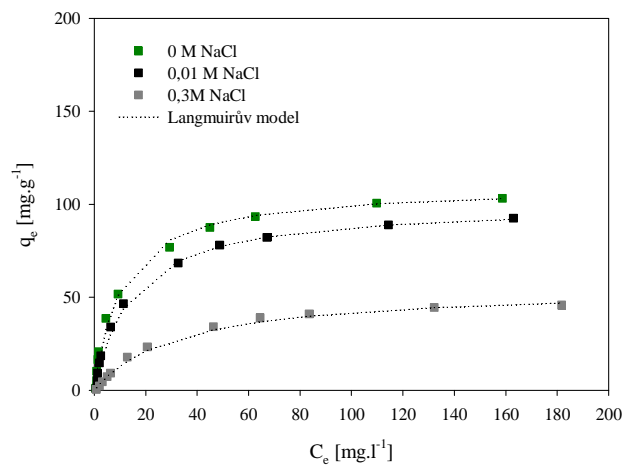
a)



b)

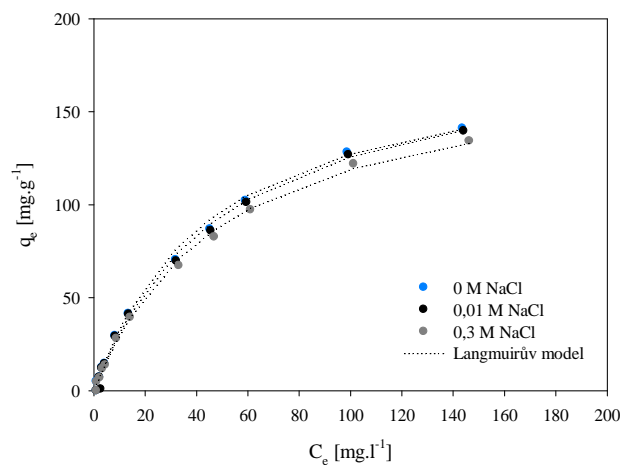


c)

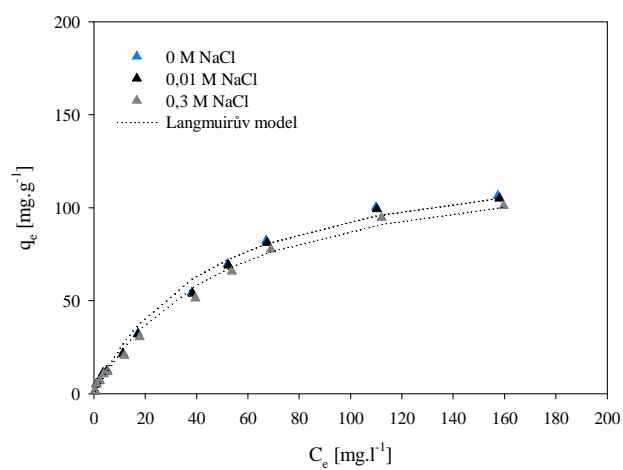


Obr. 19 Adsorpční izotermy Arg při hodnotách pH 5 (a), 7 (b) a 9 (c) a IS 0,01 M a 0,3 M NaCl na GAC PIC

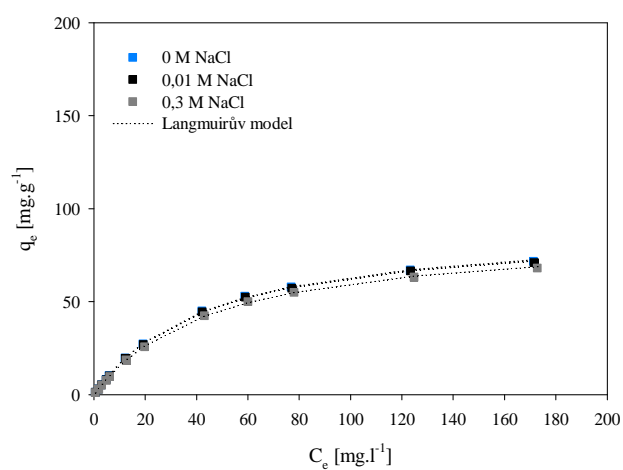
a)



b)



c)



Obr. 20 Adsorpční izotermy Phe při hodnotách pH 5 (a), 7 (b) a 9 (c) a IS 0,01 M a 0,3 M NaCl na GAC PIC

4.3.3 Kinetické adsorpční experimenty

Kinetika adsorpce popisuje míru příjmu adsorbátu a distribuci koncentrace adsorbátu na fázovém rozhraní mezi pevnou a kapalnou složkou. (Faust a Aly, 1998). K popisu adsorpční kinetiky aminokyselin Arg (obr. 21a) a Phe (obr. 21b) byly použity empirické modely pseudo-prvního (P1) a pseudo-druhého (P2) řádu, viz rovnice 10) a 11). Experimentální a modelová data při zvolených hodnotách pH jsou znázorněna na obr. 21. Parametry obou modelů shrnuje tab. 5. Experimentální data kinetiky adsorpce Asp nebyla z důvodu zanedbatelné míry adsorpce modelována, a nejsou tak zahrnuta v tab. 5 ani v obr. 21.

Tab. 5 Parametry kinetických modelů pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu pro adsorpci Arg a Phe na PIC při pH 5, 7 a 9

ARG	pH	$q_{e \text{ exp.}}$	Pseudo-první řád			Pseudo-druhý řád		
			q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
	5	25,19	25,07	0,228	0,997	27,31	0,012	0,985
	7	37,08	36,36	0,164	0,986	39,78	0,006	0,989
	9	45,02	43,80	0,154	0,994	48,17	0,004	0,995
PHE	pH	$q_{e \text{ exp.}}$	Pseudo-první řád			Pseudo-druhý řád		
			q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
	5	24,57	24,16	0,138	0,993	26,39	0,007	0,994
	7	21,99	21,45	0,135	0,988	23,77	0,007	0,988
	9	21,39	20,53	0,157	0,986	17,48	0,024	0,958

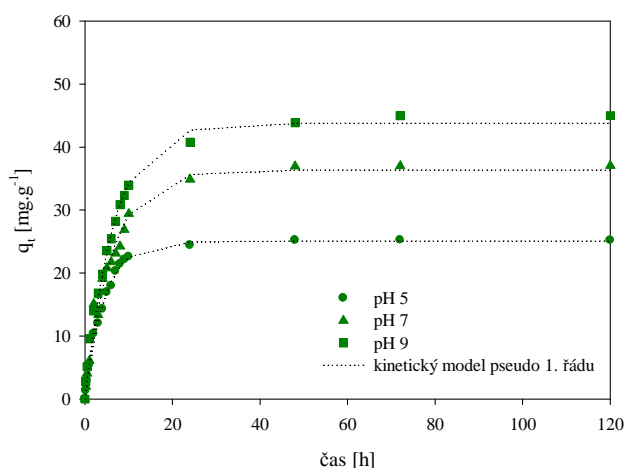
Jednotky: $q_{e \text{ exp}}$ [mg.g⁻¹], q_e [mg.g⁻¹], k_1 [h⁻¹], k_2 [g.(mg.h)⁻¹], R [-].

Z porovnání koeficientů determinace modelů je zjevné, že naměřená data jsou velice dobře popsitelná oběma uvedenými modely, nicméně jeho vyšších hodnot je dosaženo při použití kinetického modelu pseudo-prvního řádu (P1: $\bar{\emptyset} R^2 = 0,992$ pro Arg a $\bar{\emptyset} R^2 = 0,989$ pro Phe; P2: $\bar{\emptyset} R^2 = 0,989$ pro Arg a $\bar{\emptyset} R^2 = 0,980$ pro Phe), viz obr. 21.

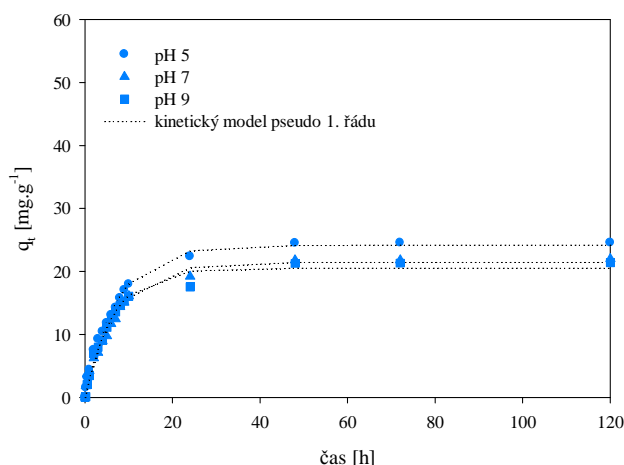
V průběhu času narůstá povrchová koncentrace AMK na povrchu GAC až do ustálení rovnováhy, kdy se již množství adsorbovaných AMK nemění. Maximální množství adsorbovaných AMK bylo dosaženo v průběhu 48 hod. (tento interval byl proto následně použit i při rovnovážných adsorpčních testech). Přestože hodnoty q_e vypočtené prostřednictvím kinetických modelů jsou menší než odpovídající experimentálně získané hodnoty $q_{e \text{ exp}}$ (viz tab. 5), trend zvyšující se míry adsorpce s rostoucím pH pro Arg, resp. klesající pro Phe zůstal zachován, stejně jako v případě

rovnovážných adsorpčních experimentů (viz kap. 4.3.1). Z obr. 21 je také patrné, že rozdíly v adsorbovaném množství v průběhu kinetického testu při jednotlivých pH se v případě Arg liší výrazně více než u Phe, kde pouze adsorbované množství Phe při pH 5 je nepatrně vyšší v porovnání s pH 7 a 9. Konkrétně došlo k nárůstu q_e pro Arg o cca 75 % (pH 9) a cca 20 % (pH 7) v porovnání s pH 5. U Phe nebyl pozorován tak významný rozdíl adsorbovaného množství při změně experimentálních podmínek, tedy při změně pH. Zde došlo k nárůstu o cca 15 % (pH 5) a cca 11 % (pH 7) v porovnání s pH 9. Nejvyšších hodnot rychlostních konstant kinetického modelu pseudo-prvního řádu bylo dosaženo pro Arg při pH 5 (konkrétně $k_1 = 0,228 \text{ h}^{-1}$) a pro Phe při pH 9 (konkrétně $k_1 = 0,157 \text{ h}^{-1}$), což je u obou AMK při hodnotách pH s nejnižší adsorpční účinností. Je tedy pravděpodobné, že průběh adsorpce má při pH 5 u Arg a při pH 9 u Phe velmi rychlý počátek, avšak brzy je adsorpční kapacita GAC za těchto podmínek vyčerpána. Tyto výsledky jsou v rozporu se studií Kopecká a kol. (2014) zabývající se adsorpcí AOM peptidu sinice *Microcystis aeruginosa* na GAC PIC. Zde naopak zjistili, že adsorpce má nejrychlejší počátek při hodnotách pH, kde probíhá adsorpce neúčinněji. To je pravděpodobně způsobeno tím, že peptidy mají mnohem složitější strukturu s velkým množstvím funkčních skupin a při jejich adsorpci se výrazně uplatňuje i změna jejich konformace (Faust a Aly, 1998; Kopecká a kol., 2014). Naopak aminokyseliny jsou jednoduché molekuly s malým počtem funkčních skupin, proto jejich struktura s rychlostí nástupu adsorpce patrně nesouvisí. Dalším důvodem, který výsledek mohl značně ovlivnit je také skutečnost, že autoři nepracovali s konkrétními peptidy ale se směsí obsahující devět peptidů s molekulovou hmotností od 1 do 9,5 kDa a nelze tak popsat kinetiku jednotlivých komponent.

a)



b)

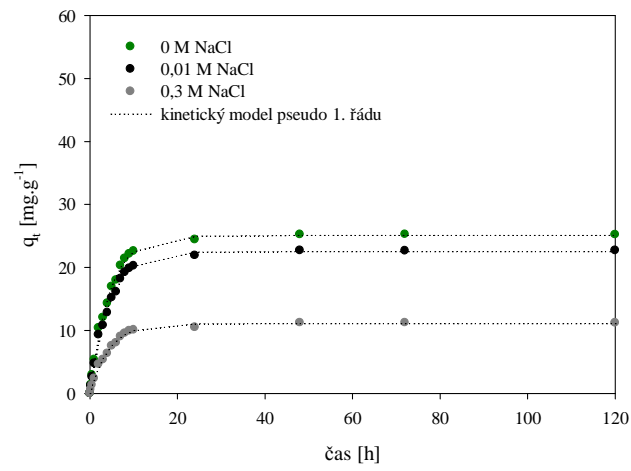


Obr. 21 Kinetika adsorpce Arg (a) a Phe (b) při hodnotách pH 5, 7 a 9 na GAC PIC

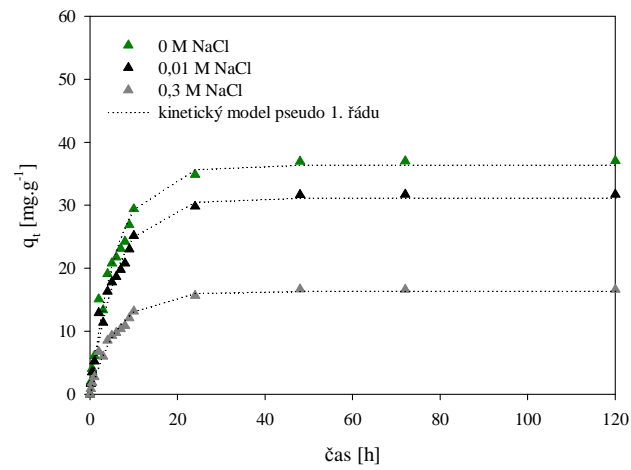
4.3.4 Kinetické adsorpční experimenty s iontovou silou

Výsledky kinetických testů s IS 0,01 M a 0,3 M NaCl při hodnotách pH 5, 7 a 9 pro studované AMK ukazuje obr. 22 (AMK Arg) a obr. 23 (AMK Phe). Parametry kinetických modelů pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu pak shrnuje tab. 6. Z obr. 22, obr. 23 a z parametrů uvedených v tab. 6 je patrné, že trend snižující se účinnosti adsorpce se zvyšující se IS zůstal zachován jako v případě rovnovážných adsorpčních testů. U Arg poklesla míra adsorpce při nižší IS (0,01 M NaCl) v průměru o cca 13 % a zvýšením IS roztoku 0,3 M NaCl dokonce o 56 %. Účinnost Phe se také stejně jako v případě rovnovážných testů výrazně neměnila. Důvody poklesu účinnosti adsorpce s rostoucí IS pro Arg a její velmi malý vliv na adsorpci Phe jsou podrobně popsány v předchozí kapitole. Experimentální data kinetiky adsorpce Asp nebyla z důvodu zanedbatelné míry adsorpce modelována, a nejsou tak zahrnuta v tab. 6.

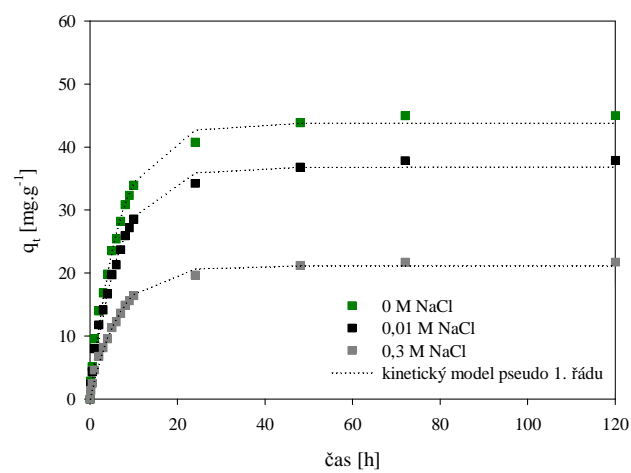
a)



b)

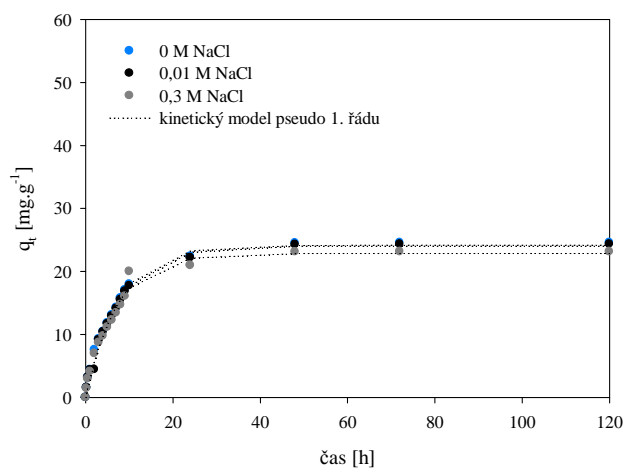


c)

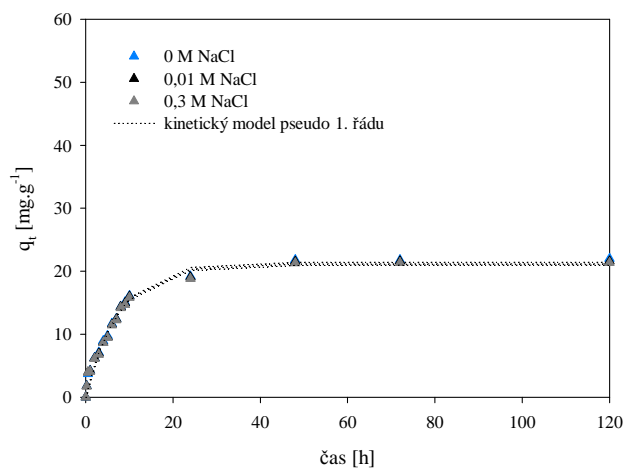


Obr. 22 Kinetika adsorpce Arg při hodnotách pH 5 (a), 7 (b) a 9 (c) na GAC PIC při IS 0,01 M a 0,3 M NaCl

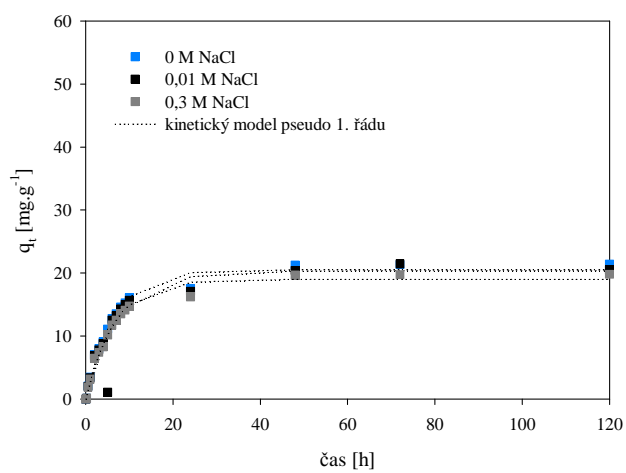
a)



b)



c)



Obr. 23 Kinetika adsorpce Phe při hodnotách pH 5 (a), 7 (b) a 9 (c) na GAC PIC při IS 0,01 M a 0,3 M NaCl

Tab. 6 Parametry kinetických modelů pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu pro adsorpci Arg a Phe na GAC PIC při pH 5, 7 a 9 a IS 0,01 M a 0,3 M NaCl

ARG	pH	$q_{e \text{ exp.}}$	Pseudo-první řád			Pseudo-druhý řád		
			q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
0,01 M NaCl	5	22,69	22,52	0,227	0,997	24,54	0,013	0,985
	7	31,74	31,13	0,162	0,985	34,06	0,007	0,989
	9	37,89	36,82	0,154	0,994	40,51	0,005	0,995
0,3 M NaCl	5	11,19	11,08	0,232	0,996	12,08	0,027	0,984
	7	16,62	16,33	0,162	0,985	17,86	0,012	0,989
	9	21,74	21,15	0,154	0,994	23,27	0,009	0,995
PHE	pH	$q_{e \text{ exp.}}$	Pseudo-první řád			Pseudo-druhý řád		
			q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
0,01 M NaCl	5	24,32	24,03	0,133	0,993	20,26	0,017	0,944
	7	21,60	21,19	0,135	0,987	17,01	0,023	0,918
	9	20,48	20,35	0,129	0,892	22,74	0,007	0,890
0,3 M NaCl	5	23,12	22,85	0,143	0,985	19,98	0,017	0,948
	7	21,35	20,95	0,135	0,985	23,20	0,007	0,985
	9	19,80	19,01	0,156	0,986	21,06	0,010	0,992

Jednotky: $q_{e \text{ exp}}$ [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$], q_e [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$], k_1 [h^{-1}], k_2 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$], R [-].

5 ZÁVĚR

Bylo zjištěno, že na adsorpci AOM AMK mají zásadní vliv jak vlastnosti GAC a AMK, tak i roztoku, ve kterém adsorpce probíhá. V případě GAC je určující především chemismus povrchu – přítomnost funkčních skupin určující charakter povrchového náboje. Obdobně je tomu i u AMK, kde také zásadní roli hraje přítomnost a charakter funkčních skupin postranního řetězce ovlivňující jejich náboj. Vliv uvedených charakteristik GAC a AMK přitom úzce souvisí s chemismem roztoku, především s hodnotou pH, která ovlivňuje disociaci povrchových funkčních skupin u GAC i AMK, a tím určuje i povahu mechanismů probíhajících při adsorpci.

Bylo zjištěno, že použité GAC Picabiol 12x40 má značný objem mikropórů ($0,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), který je ve srovnání se sorbenty běžně používanými při úpravě vody (Filtrisorb 830, Filtrisorb 400, Norit 1240) téměř dvojnásobný. Nulového bodu náboje dosahuje PIC při pH 3,5 (při hodnotách pH > 3,5 převažuje na jeho povrchu záporný náboj).

Výsledky práce prokázaly, že adsorpční kapacita PIC je pro jednotlivé AMK ovlivněna především nábojovými poměry, které jsou závislé na hodnotě pH systému (roztoku). Vysoké účinnosti odstranění v závislosti na hodnotě pH bylo dosaženo při adsorpci AMK Arg a Phe. Nejvyšší účinnosti adsorpce u Arg bylo dosaženo při pH 9 ($C_0 = 200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \sim q_e = 103 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ GAC, po 48 hodinách adsorpce). Důvodem je působení přitažlivých elektrostatických sil mezi jeho kladně nabitými molekulami Arg a záporně nabitým povrchem PIC. U Phe byla nejvyšší míra adsorpce naopak zjištěna při pH 5 ($C_0 = 200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \sim q_e = 141 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ GAC, po 48 hodinách adsorpce), kdy byly opět molekuly AMK a povrch GAC nabity opačně. I zde se tak uplatňovaly jako dominantní mechanismus adsorpce elektrostatické interakce. Za podmínek, kdy bylo vlivem stejného znaménka náboje Phe a PIC přitažlivým elektrostatickým silám bráněno, se jako hlavní adsorpční mechanismus uplatňovaly hydrofobní síly (interakce), které se vytvářejí mezi neutrálním (nenabitým) postranním řetězcem Phe a hydrofobním povrchem PIC. U AMK Asp byla naopak zjištěna zanedbatelná účinnost adsorpce na PIC (v řádech jednotek %). Vzhledem ke stejnému charakteru náboje povrchu GAC i molekul Asp se významně projevíly odpuzivé elektrostatické interakce, které zabráňovaly kontaktu mezi molekulami Asp a povrchem GAC, čímž znemožnily adsorpci.

Dále bylo zjištěno, že na účinnost adsorpce má v případě probíhajících přitažlivých elektrostatických sil významný vliv IS roztoku. Zvýšení IS 0,3 M NaCl

způsobilo u Arg pokles adsorpce až o 50 %. Naopak u Phe k významnějšímu poklesu nedošlo, a to vlivem možnosti uplatnění hydrofobních interakcí. Zjištěn byl také výrazný vliv počáteční koncentrace AMK na účinnost adsorpce. Bylo prokázáno, že adsorbované množství roste se zvyšující se počáteční koncentrací AMK, přičemž jednotlivé počáteční koncentrace různých AMK mohou být adsorbovány s rozdílnou účinností. Bylo zjištěno, že nižší počáteční koncentrace do 80 mg.l⁻¹ (na 400 mg.l⁻¹ PIC) jsou adsorbovány s vyšší účinností u Arg ve srovnání s Phe a naopak při vyšších počátečních koncentracích nad 80 mg.l⁻¹ (na 400 mg.l⁻¹ PIC) bylo dosaženo vyšší míry adsorpce u Phe.

Předpoklady, které byly vysloveny před vlastním započítáním experimentální práce, viz str. 13, byly potvrzeny. Hlavní výsledky práce lze shrnout do následujících bodů:

- 1) adsorpce vybraných AOM aminokyselin na GAC je umožněna především pomocí interakcí elektrostatické povahy (za předpokladu dostatečného množství opačných nábojů AMK a povrchu GAC),
- 2) elektrostatické interakce jsou i příčinou nízké adsorpční účinnosti v případě, že AMK a povrch GAC nesou shodný náboj (elektrostatické repulsní interakce),
- 3) u AMK s hydrofobní částí molekuly (např. fenylalanin) se významně uplatňují také hydrofobní interakce vedoucí umožňující adsorpci i v případě, že AMK a GAC nesou shodný náboj,
- 4) vliv ostatních adsorpčních mechanismů (hydrofobní interakce) je ve srovnání s elektrostatickými interakcemi méně významný,
- 5) nárůst iontové síly roztoku způsobuje snížení elektrostatických sil stíněním náboje AMK a GAC, což vede ke snížení účinnosti adsorpce,
- 6) v případě repulsních elektrostatických interakcí nárůst iontové síly roztoku nevede k jejich potlačení a ke zvýšení účinnosti adsorpce.

6 PRAKTICKÝ VÝZNAM VÝSLEDKŮ PRÁCE

Nízkomolekulární složka sinicových a řasových produktů, tzv. AOM je při konvenční úpravě vody koagulací/flokulací odstraňována s velmi malou účinností. Zbytkové koncentrace těchto AOM v upravené vodě následně způsobují celou řadu problémů, z nichž nejvýznamnější je pravděpodobně tvorba vedlejších produktů desinfekce vody (DBPs – Disinfection By-Products), které se řadí mezi prokázané nebo domnělé karcinogeny. Vedle tvorby DBPs byl také prokázán inhibiční vliv nízkomolekulárních AOM na adsorpci antropogenních mikropolutantů (pesticidů, léčiv atd.). Z uvedených důvodů je zřejmé, že je třeba hledat další metody pro účinné odstranění nízkomolekulárních AOM při úpravě vody. Jednou z takových potenciálně vhodných metod je jejich adsorpce na aktivním uhlí. V minulosti byla popsána především adsorpce AOM peptidů, a protože další významnou složku nízkomolekulárních AOM odolných vůči koagulaci představují aminokyseliny, které právě po AOM peptidech představují další významný zdroj pro tvorbu DBPs, byla v současné době zaměřena pozornost právě na AOM aminokyseliny. Adsorpce aminokyselin je obdobně jako u peptidů závislá především na jejich struktuře a povrchovém náboji, povrchu AC a vlastnostech roztoku. V porovnání s adsorpcí AOM peptidů však adsorpce AOM aminokyselin vykazuje určitá specifika spojená především s velmi malou velikostí a homogeností jejich molekul. COM peptidy se jako několikanásobně větší molekuly s různorodým charakterem funkčních skupin adsorbují snadněji a lze pro jejich odstraňování stanovit jisté optimum. Optimální podmínky lze vzhledem k charakteru molekuly nalézt i pro odstranění jednotlivých volných AMK, avšak vezmeme-li v úvahu, že ve vodě se vyskytují různé AMK s odlišnými strukturami, dojde při použití jednoho druhu AC k odstranění jen některých aminokyselin. Jistý podíl AMK tedy bude i po adsorpci na AC v upravené vodě zůstat. Otázkou pak pochopitelně je, zda toto zbytkové množství představuje potenciální riziko pro tvorbu DBPs. Protože však tvorba DBPs je značně specifická (některé látky se mohou prakticky kompletně transformovat na vedlejší produkty desinfekce, jiné naopak vůbec) a aminokyseliny jsou velmi účinnými prekurzory, představují jejich zbytkové aminokyseliny riziko i při relativně malých zbytkových koncentracích např. v řádech desítek $\mu\text{g.l}^{-1}$. Pro odstranění specifických aminokyselin je nepochybně důležitá volba vhodného aktivního uhlí. Protože hlavním mechanismem adsorpce aminokyselin jsou elektrostatické interakce (v menší míře pak hydrofobní interakce), je třeba volit sorbent s dostatečným opačným nábojem než při daném pH

mají sorbované aminokyseliny. Tato skutečnost vyžaduje detailní charakterizaci zvoleného AC (velikostní distribuci pórů, charakter povrchových funkčních skupin, závislost povrchového náboje na pH roztoku) i potenciálních adsorbovaných látek (struktura molekuly, molekulová hmotnost, závislost celkového náboje na pH roztoku). Parametry charakterizující AC (specifický povrch BET, jodové číslo) určená pro vodárenské účely, které jsou v současné době jejich výrobci běžně poskytovány, jsou vesměs nedostačující a nepodávají potřebné informace pro výběr vhodného typu AC. Z tohoto důvodu by měly být doplněny o charakterizaci AC z hlediska velikostní distribuce pórů a o nábojové charakteristice v závislosti na pH (tedy o hodnotu pH_{NBN}).

Adsorpce na AC se v současné době využívá převážně při úpravě problematických vod s obsahem antropogenních mikropolutantů nebo krátkodobě při náhlém zhoršení kvality surové vody. S ohledem na nárůst eutrofizace vod v posledních letech se však bude problematika odstraňování AOM dostávat do popředí zájmu nejen vědeckého výzkumu, ale také provozovatelů úpraven vody.

7 LITERATURA

- Alvarez-Merino, M.A., Fontecha-Camara, M.A., Lopez-Ramon, M.V., Moreno-Castilla, C. (2008): Temperature dependence of the point of zero charge of oxidized and non-oxidized activated carbons. *Carbon* 46 (5), 778-787.
- Amy, G.L., Sierka, J., Bedessem, D.P., Tan, L. (1992): Molecular size distribution of dissolved organic matter. *Journal of American Water Works Association* 84 (6), 67-75.
- Ashraf, A., Dastgheib, S.A., Mensing, G., Shannon, M.A. (2013): Surface characteristics of selected carbon materials exposed to supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* 76, 32-40.
- Bandosz, T.J., Ania, C.O.: Surface chemistry of activated carbons and its characterization. In: Bandosz, T. J., editor. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediations*, Vol. 7. Elsevier, New York, 2006, 159-218.
- Bansal, R.C., Goyal, M.: *Activated carbon adsorption*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005, 497 s.
- Barton, S.S., Evans, M.J.B., Halliop, E., MacDonald, J.A. (1997): Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon* 35 (9), 1361-1366.
- Bernhardt, H., Hoyer, O., Shell, H., Lüsse, B. (1985): Reaction mechanisms involved in the influence of algogenic organic matter on flocculation. *Journal for Water and Wastewater Research (Zeitschrift für Wasser und Abwasser Forschung)* 18 (1), 18-30.
- Bernhardt, H., Lüsse, B., Hoyer, O. (1986): The addition of calcium to reduce the impairment of flocculation by algogenic organic matter. *Zeitschrift für Wasser und Abwasserforschung* 19 (6), 219-228.
- Bernhardt, H., Shell, H., Hoyer, O., Lüsse, B. (1991): Influence of algogenic organic substances on flocculation and filtration. *WISA* 1, 41-57.
- Bjelopavlic, M., Newcombe, G., Hayes, R. (1999): Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ionic strength, and pore volume distribution. *Journal of Colloid and Interface Science* 210 (2), 271-280.
- Boehm, H.P. (1994): Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32 (5), 759-769.
- Branauer, S., Emmet, P.H., Teller, E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society* 60, 309-319.
- Briley, D.S., Knappe, D.R.U. (2002): Optimizing ferric sulfate coagulation of algae with streaming current measurements. *Journal of American Water Works Association* 94 (2), 80-90.
- Brown, M.R. (1991): The amino-acid and sugar composition of 16 species of microalgae used in mariculture. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 145 (1), 79-99.
- Brown, M.R., Jeffrey, S.W., Volkman, J.K., Dunstan, G.A. (1997): Nutritional properties of microalgae for mariculture. *Aquaculture* 151 (1-4), 315-331.
- Campinas, M., Rosa, M.J. (2006): The ionic strength effect on microcystin and natural organic matter surrogate adsorption onto PAC. *Journal of Colloid and Interface Science* 299 (2), 520-529.
- Clark, H.M., Alves, C.C.C., Franca, A.S., Oliveira, L.S. (2012): Evaluation of the performance of an agricultural residue-based activated carbon aiming at removal of phenylalanine from aqueous solution. *LWT-Food Science and Technology* 49, 155-161.

- Creighton, T.E. (1993): *Proteins: Structures and Molecular Properties*, second ed. W.H. Freeman and Company, New York, 507 s.
- Čermáková, L., Pivokonská, L., Kopecká, I., Pivokonský, M., Janda, V. (2015): Adsorpce peptidů produkovaných fytoplanktonem na aktivním uhlí. *Chemické listy* 109 (3), 176-179.
- Dabrowski, A. (2001): Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* 93 (1-3), 135-224.
- De Philippis, R., Paperi, R., Sili, C. (2007): Heavy metal sorption by released polysaccharides and whole cultures of two exopolysaccharide-producing cyanobacteria. *Biodegradation* 18, 181-187.
- Delgado, L.F., Charles, P., Glucina, K., Morlay, C. (2012): The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon-A review. *Science of the Total Environment* 435-436, 509-525.
- Dixon, M.B., Richard, Y., Ho, L., Chow, Ch.W.K., O'Neill, B.K., 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, 1553-1559
- Dubinina, M.M., Zaverina, E.D., Radushkevich, L.V. (1947): Sorption and structure of active carbons. I. adsorption of organic vapors, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 21, 1351-1362.
- Ebie, K., Li, F., Azuma, Y., Yuasa, A., Hagashita, T. (2001): Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. *Water Research* 35 (1), 167-179.
- Elsellami, L., Vocanson, F., Dappozze F., Puzenat E., Páisse, O., Houas, A., Guillard, C. (2010): Kinetic of adsorption and photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity. *Applied Catalysis A: General* 380, 142-148.
- Faust, S.D., Aly, O.M.: *Chemistry of water treatment*, 2nd edition. Lewis Publisher, USA, 1998, 581 s.
- Fang, J., Yang, X., Ma, J., Shang, C., Zhao, Q. (2010): Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination. *Water Research* 44 (20), 5897-5906.
- Fogg, G.E. (1971): Extracellular products of algae in freshwater. *Archiv für Hydrobiologie - Beiheft Ergebnisse der Limnologie* 5, 1-25.
- Freundlich, H.M.F (1906): Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry* vol. 57A, 385-470.
- Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D., Cavard, J. (2005): Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. *Water Research* 39, 2636-2642.
- Froese, K.L., Wolanski, A., Hrudey, S.E. (1999): Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water. *Water Research* 33 (6), 1355-1364.
- Gagnon, G.A., Slawson, R.M., Huck, P.M. (2000): Effect of easily biodegradable organic compounds on bacterial growth in a bench-scale drinking water distribution system. *Canadian Journal of Civil Engineering* 27 (3), 412-420.
- Gao, Q., Xu, W., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., Deng, F., Shen, W. (2008): Amino acid adsorption on mesoporous materials: Influence of types of amino acids, modification of

- mesoporous materials, and solution conditions. *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (7), 2261-2267.
- Ghernaout, B., Ghernaout, D., Saiba, A. (2010): Algae and cyanotoxins removal by coagulation/flocculation: A review. *Desalination and Water Treatment* 20 (1-3), 133-143.
- Goscianska, J., Olejnik, A., Pietrzak, R. (2013): Adsorption of L-phenylalanine onto mesoporous silica. *Material Chemistry and Physics* 142, 586-593.
- Goscianska, J., Pietrzak, R., Olejnik, A. (2014): Adsorption of L-phenylalanine onto ordered mesoporous carbons prepared by hard template method. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, 347-353.
- Greiner, E., Kumar, K., Sumit, M., Giuffre, A., Zhao, W., Pedersen, J., Sahai, N. (2014): Adsorption of L-glutamic acid and L-aspartic acid to γ -Al₂O₃. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 133, 142-155.
- Hamdy, A.A. (2000): Biosorption of heavy metals by marine algae. *Current Microbiology* 41, 232-238.
- Hellebust, J.A.: Extracellular products. In: *Algal physiology and biochemistry* (Stewart, W.D.P., Ed.), University of California Press, Berkeley, 1974, 989 s.
- Henderson, R.K., Parsons, S.A., Jefferson, B. (2008a): The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae. *Water Research* 42 (8-9), 1827-1845.
- Henderson, R.K., Baker, A., Parsons, S.A., Jefferson, B. (2008b): Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. *Water Research* 42 (13), 3435-3445.
- Henderson, R.K., Parsons, S.A., Jefferson, B. (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.
- Her, N., Amy, G., Park, H.R., Song, M. (2004): Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling. *Water Research* 38 (6), 1427-1438.
- Hnaňuková, P., Kopecká, I., Pivokonský, M. (2011): Adsorption of cellular peptides of *Microcystis aeruginosa* and two herbicides onto activated carbon: Effect of surface charge and interactions. *Water Research* 45 (11), 3359-3368.
- Ho, Y.-S. (2003): Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. *Water Research* 37, 2323-2330.
- Ho, L., Lambling, P., Bustamante, H., Duker, P., Newcombe, G. (2011): Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water Research* 45 (9), 2954-2964.
- Hong, H.C., Wong, M.H., Liang, Y. (2009): Amino acids as precursors of trihalomethane and haloacetic acid formation during chlorination. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56 (4), 638-645.
- Hoyer, O., Lüsse, B., Bernhardt, H. (1985): Isolation and characterization of extracellular organic matter (EOM) from algae. *Zeitschrift für Wasser und Abwasserforschung* 18 (2), 76-90.
- Huang, J., Graham, N., Templeton, M.R., Zhang, Y., Collins, C., Nieuwenhuijsen, M. (2009): A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation. *Water Research* 43 (12), 3009-3018.
- Huang, W.J., Cheng, B.L., Cheng, Y.L. (2007): Adsorption of Microcystin-LR by three types of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 141 (1), 115-122.

- Huang, W., Chu, H., Dong, B. (2012): Characteristics of algogenic organic matter generated under different nutrient conditions and subsequent impact on microfiltration membrane fouling. *Desalination* 293, 104-111.
- Hureiki, L., Croue, J.P., Legube, B. (1994): Chlorination studies of free and combined amino acids. *Water Research* 28, 2521-2531.
- Chang, R.: Physical Chemistry for the Biosciences, 2nd ed. University Science Books, USA, 2005, 677 s.
- Chronakis, I.S. (2001): Gelation of edible blue-green algae protein isolate (*Spirulina platensis* Strain Pacifica): thermal transitions, rheological properties, and molecular forces involved. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 (2), 888-898.
- Chow, C.W.K., House, J., Velzeboer, R.M.A., Drikas, M., Burch, M.D., Steffensen, D.A. (1998): The effect of ferric chloride flocculation on cyanobacterial cells. *Water Research* 32 (3), 808-814.
- Chow, C.W.K., Drikas, M., House, J., Burch, M.D., Velzeboer, R.M.A. (1999): The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Water Research* 33 (15), 3253-3262.
- Inal, F., Yetgin, S., Aksu, G.T., Simsek S., Sofuoglu, A., Sofuoglu, S.C. (2009): Activated carbon adsorption of fuel oxygenates MTBE and ETBE from water. *Water, Air, and Soil Pollution* 204, 155-163.
- Ikhsan, J., Johnson, B.B., Wells J.D., Angove M.J. (2004): Adsorption of aspartic acid onto kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* 273, 1-5.
- International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, 1972. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Butterworths, London.
- Jugnia, L.B., Richardot, M., Debroas, D., De'vaux, J. (2006): Bacterial production in the recently flooded Sep Reservoir: diel changes in relation to dissolved carbohydrates and combined amino acids. *Hydrobiologia* 563, 421-430.
- Kaplan, D., Christiaen, D., Arad, S. (1987): Chelating properties of extracellular polysaccharides from *Chlorella* spp. *Applied and Environmental Microbiology* 53 (12), 2953-2956.
- Kim, H.C., Yu, M.J. (2005): Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Research* 39 (19), 4779-4789.
- Knappe, D.R.U. (2006): Surface chemistry effects in activated carbon adsorption of industrial pollutants. Interface science in drinking water treatment. Theory and applications. Interface Science and technology – Vol. 10. Newcombe, G. a Dixon, D. (edit), Elsevier Ltd., 155-177.
- Kodíček, M., Karpenko, V.: Biofyzikální chemie. Academia, Praha, 2000, 337 s.
- Kopecká, I., Pivokonský, M., Pivokonská, L., Hnaťuková, P., Šafaříková, J. (2014): Adsorption of peptides produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* onto granular activated carbon. *Carbon* 69, 595-608.
- Kopecký, J. (2003): Aktivní uhlí – technologie pro úpravu pitných a bazénových vod. *Vodní hospodářství* 53 (7), 185-187.
- Kresak, M., Moreno, E.C., Zahradnik, R.T., Hay, D. I. (1977): Adsorption of amino acids onto hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science* 59 (2), 283-292
- Langmuir, I. (1917): The constitution and fundamental properties of solids and liquid. II. liquids. *Journal of the American Chemical Society* 39 (9), 1848-1906.

- Lastoskie, C., Gubbins, K.E., Quirke, N. (1993). Pore-size distribution analysis of microporous carbon- a density – functional theory approach. *Journal of Physical Chemistry* 97 (18), 4786-4796.
- Lee, W., Westerhoff, P. (2011): Formation of organic chloramines during water disinfection – chlorination versus chloramination. *Water Research* 43, 2233-2239.
- Lecloux, A., Pirard, J.P. (1979): The importance of standard isotherms in the analysis of adsorption isotherms for determining the porous texture and solids. *Journal of Colloid and Interface Science* 70 (2), 265-281.
- Leenheer, J.A., Croué, J.-P. (2003): Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* 37 (1), 18A-26A.
- Leloup, M., Nicolau, R., Pallier, V., Yéprémian, C., Feuillade-Cathalifaud, G. (2013): Organic matter produced by algae and cyanobacteria: Quantitative and qualitative characterization. *Journal of Environmental Sciences* 25 (6), 1089-1097.
- Lewin, R.A. (1956): Extracellular polysaccharides of green algae. *Canadian Journal of Microbiology* 2 (7), 665-672.
- Li, Q., Snoeyink, V.L., Marinas B.J., Campos C. (2003): Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight. *Water Research* 37, 4863-4872.
- Li, L., Gao, N., Deng, Y., Yao, J., Zhang, K. (2012): Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystis aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor& taste compounds. *Water Research* 46 (4), 1233-1240.
- Liu, M., Huang, J., Deng, Y. (2007): Adsorption behaviors of L-arginin from aqueous solutions on a spherical cellulose adsorbent containing the sulfonic group. *Bioresource Technology* 98, 1144-1148.
- Ma, M., Liu, R., Liu, H., Qu, J. (2012b): Effect of moderate pre-oxidation on the removal of *Microcystis aeruginosa* by KMnO₄-Fe(II) process: Significance of the *in-situ* formed Fe(III). *Water Research* 46 (1), 73-81.
- Maksimova, I.V., Bratkovskaya, L.B., Plekhanov, S.E. (2004): Extracellular carbohydrates and polysaccharides of the alga *Chlorella pyrenoidosa* chick S-39. *Biology Bulletin* 31 (2), 175-181.
- Manar, K.F., Al-Sheikh, A.M. (2001): Determination of N-chloramines in As-Samra chlorinated wastewater and their effect on the disinfection proces. *Water research* 35 (5), 1304-1310.
- Mangun, CH.L., Benak, K.L., Economy, J., Foster, K.L. (2001): Surface chemistry, pore size and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon* 39, 1809-1820.
- Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F.: Activated carbon. Elsevier, Amsterdam, 2006, 536 s.
- Matilainen, A, Gjessing E. T., Lahtinen T., Hed L., Bhatnagar A., Sillanpää M. (2011): An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83, 1431-1442
- Matsushita, T., Matsui, Y., Sawaoka, D., Ohno, K. (2008): Simultaneous removal of cyanobacteria and earthy odor compound by a combination of activated carbon, coagulation, and ceramic microfiltration. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA* 57 (7), 481-487.

- Mohan, D., Singh, K.P.: Granular activated carbon. Water Encyclopedia. Volume 1. Domestic, municipal, and industrial water supply and waste disposal. Published by John Wiley and Sons, 2005, 92-107.
- Montes-Moran, M.A., Suarez, D., Menendez, J.A., Fuente, E. (2004): On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon* 42 (7), 1219-1225.
- Moradi, O.: Thermodynamics of Interfaces, Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases, Dr. Juan Carlos Moreno Piraján (Ed.), 2011, InTech.
- Moreno-Castilla, C. (2004): Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42 (1), 83-94.
- Myklestad, S.M. (1995): Release of extracellular products by phytoplankton with special emphasis on polysaccharides. *Science of the Total Environment* 165, 155-164.
- Newcombe, G., Drikas, M. (1997): Adsorption of NOM onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* 35 (9), 1239-1250.
- Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C., (2002): Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterisation of the system and NOM adsorption. *Carbon* 40 (12), 2135-2146.
- Newcombe, G. (2006): Removal of natural organic material and algal metabolites using activated carbon. In: Newcombe, G., Dixon, D., editors. Interface science in drinking water treatment: Theory and application, Vol. 10. Elsevier Ltd., Amsterdam, 133-153.
- Nguyen, M.L., Westerhoff, P., Baker, L., Hu, Q., Esparza-Soto, M., Sommerfeld, M. (2005): Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon. *Journal of Environmental Engineering – ASCE* 131 (11), 1574-1582.
- O'Connor, A.J., Hokura, A., Kisler, J.M., Shimazu, S., Stevens, G.W., Komatsu, Y. (2006): Amino acids adsorption onto mesoporous silica molecular sieves. *Separation and Purification Technology* 48, 197-201.
- Oliver, B.G., Shindler, D.B. (1980): Trihalomethanes from the chlorination of aquatic algae. *Environmental Science and Technology* 14 (12), 1502-1505.
- Parbhakar, A., Cuadros, J., Sephton, M. A., Dubbin, W., Coles, B. J., Weiss, D. (2007): Adsorption of l-lysine on montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 307, 142-149
- Pászti, Z., Gucci, L. (2009): Amino acid adsorption on hydrophilic TiO₂: A sum frequency generation vibrational spectroscopy study. *Vibrational Spectroscopy* 50, 48-56.
- Pelekani, C., Snoeyink, V.L. (1999): Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. *Water Research* 33 (5), 1209-1219.
- Pendleton, P., Schumann, R., Wong, S.H. (2001): Microcystin-LR adsorption by activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 240 (1), 1-8.
- Pietsch, J., Bornmann, K., Schmidt, W., (2002) Relevance of intra- and extracellular cyanotoxins for drinking water treatment. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 30 (1), 7-15.
- Pivokonský, M., Klouček, O., Pivokonská, L. (2006): Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algogenic organic matter. *Water Research* 40 (16), 3045-3052.
- Pivokonský, M., Polášek, P., Pivokonská, L., Tomášková, H. (2009): Optimized reaction conditions for removal of cellular organic matter of *Microcystis aeruginosa* during the destabilization and aggregation process using ferric sulphate in water purification. *Water Environment Research* 81 (5), 514-522.

- Pivokonský, M., Pivokonská, L., Bubáková, P., Janda, V. (2010): Úprava vody s obsahem huminových látek. *Chemické listy* 104 (5), 1015-1022.
- Pivokonský, M., Bubáková, P., Pivokonská, L., Knesl, B.: Tvorba suspenze při úpravě vody. Teorie a praxe. SOVAK ČR, Líbeznice, 2011, 218 s.
- Pivokonský, M., Šafaříková, J., Bubáková, P., Pivokonská, L. (2012): Coagulation of peptides and proteins produced by *Microcystis aeruginosa*: Interaction mechanisms and the effect of Fe-peptide/protein complexes formation. *Water Research* 46 (17), 5583-5590.
- Pivokonský, M., Šafaříková, J., Barešová, M., Pivokonská, L., Kopecká, I. (2014): A comparison of the character of algal extracellular versus cellular organic matter produced by cyanobacterium, diatom and green alga. *Water Research* 51, 37-46.
- Qu, F., Liang, H., Wang, Z., Wang, H., Yu, H., Li, G. (2012): Ultrafiltration membrane fouling by extracellular organic matters (EOM) of *Microcystis aeruginosa* in stationary phase: Influences of interfacial characteristics of foulants and fouling mechanisms. *Water Research* 46 (5), 1490-1500.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-C., Zhang Q.-J., Zhang W.-M., Zhang, Q.-X. (2009): Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 10 (5), 716-724.
- Quinlivan, P.A., Li, L., Knappe, D.R.U. (2005): Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Research* 39 (8), 1663-1673.
- Redlich, O., Peterson, D.L. (1959): A useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry* 63 (6), 1024-1024.
- Sano, D., Ishifuji, S., Sato, Y., Imae, Y., Takaara, T., Masago, Y., Omura, T. (2011): Identification and characterization of coagulation inhibitor proteins derived from cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Chemosphere* 82 (8), 1096-1102.
- Scully, F.E., Howell, G.D., Kravltz, R., Jewell, J.T., Hahn, V., Speed, M. (1988): Proteins in natural waters and their relation to the formation of chlorinated organics during water disinfection. *Environmental Science and Technology* 22, 537-542.
- Sebben, D., Pendleton, P. (2015): Analysis of ionic strength effect on the adsorption of simple amino acids. *Journal of Colloid and Interface Science* 443, 153-161.
- Sivonen, K., Jones, G.: Cyanobacterial toxins. In: Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management (Chorus, I., Bartram, J., Eds.), E & FN Spon Press, London, 1999, 416 s.
- Snoeyink, V.L., Summers. R.S. (1999): Water Quality and Treatment - A handbook of community water supplies: Chapter 13 - Adsorption of organic compounds, 5th ed. American Water Works Association, McGraw-Hill, New York, 1-83.
- Schrader, M.E. (1975): Ultralight-vacuum techniques in measurement of contact angles. 4. Water on graphite (0001). *Journal of Physical Chemistry* 79 (23), 2508-2515.
- Schreiber, B., Brinkmann, T., Schmalz, V., Worch, E. (2005): Adsorption of dissolved organic matter onto activated carbon—the influence of temperature, absorption wavelength, and molecular size. *Water Research* 39 (15), 3449-3456.
- Strycek, T., Acreman, J., Kerry, A., Leppard, G.G., Nermut, M.V., Kushner, D.J. (1992): Extracellular fibril production by freshwater algae and cyanobacteria. *Microbial Ecology* 23 (1), 53-74.

- Šafaříková, J., Barešová, M., Pivokonský, M., Kopecká, I. (2013): Influence of peptides and proteins produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* on the coagulation of turbid waters. *Separation and Purification Technology* 118, 49-57.
- Takaara, T., Sano, D., Konno, H., Omura, T. (2005): Affinity isolation of algal organic matters able to form complex with aluminium coagulant. *Water Science and Technology, Water Supply* 4 (5-6), 95-102.
- Takaara, T., Sano, D., Konno, H., Omura, T. (2007): Cellular proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride. *Water Research* 41 (8), 1653-1658.
- Takaara, T., Sano, D., Masago, Y., Omura, T. (2010): Surface-retained organic matter of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminium chloride in drinking water treatment. *Water Research* 44 (13), 3781-3786.
- Tentorio, A., Canova, L. (1989): Adsorption of α -amino acids on spherical TiO₂ Particles. *Colloids and Surfaces* 39, 311-319.
- Temkin, M.J., Pyzhev, V. (1940): Recent modification to Langmuir isotherms, *Acta physicochimica URSS* 12, 217-222.
- Titus, E., Kalkar, A.K., Gaikar, V.G. (2003): Equilibrium studies of adsorption of amino acids on NaZSM-5 zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 233, 55-61
- Trehy, M.L., Yost R.A., Miles, C.J. (1986): Chlorination by products of amino acids in natural waters. *Environmental Science and Technology* 20, 1117-1122.
- Thurman, E.M. (1985): Organic geochemistry of natural waters. Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk, Dordrecht.
- Vinu, A., Hossain, K.Z., Kumar, G.S., Ariga, K. (2006): Adsorption of L-histidine over mesoporous carbon molecular sieves. *Carbon* 44, 530-536.
- Vodrážka, Z.: Biochemie. Academia, Praha, 2007, 191 s.
- Wang, W.S., Tischer, R.G. (1973): Study of the extracellular polysaccharides produced by a blue-green alga, *Anabaena flos-aquae* A-37. *Archiv für Mikrobiologie* 91 (1), 77-81.
- Wei, L., Zhao, Q., Xue, S., Jia, T., (2008): Removal and transformation of dissolved organic matter in secondary effluent during granular activated carbon treatment. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 9 (7), 994-1003.
- Whyte, J.N.C. (1987): Biochemical composition and energy content of six species of phytoplankton used in mariculture of bivalves. *Aquaculture* 60 (3-4), 231-241.
- Yoon, J.Y., Kim, J.H., Kim, W.-S. (1999): The relationship of interaction forces in the protein adsorption onto polymeric microspheres. *Colloids and Surfaces A* 153 (1-3), 413-419.
- Zhang, K., Gao, N., Deng, Y., Shui, M., Tang, Y. (2011a): Granular activated carbon (GAC) adsorption of two algal odorants, dimethyltrisulfide and β -cyclocitral. *Desalination* 266 (1-3), 231-237.
- Zhang, Y., Tian, J., Nan, J., Gao, S., Liang, H., Wang, M., Li, G. (2011b): Effect of PAC addition on immersed ultrafiltration for the treatment of algal-rich water. *Journal of Hazardous Materials* 186 (2-3), 1415-1424.
- Zhang, X., Fan, L., Roddick, F.A. (2013a): Influence of the characteristics of soluble algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa* on the fouling of a ceramic microfiltration membrane. *Journal of Membrane Science* 425-426, 23-29.

- Zhang, X., Fan, L., Roddick, F. A. (2013b): Understanding the fouling of a ceramic microfiltration membrane caused by algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa*. *Journal of Membrane Science* 447, 362-368.
- Zheng, H., Liu, D., Zheng, Y., Liang, S., Liu, Z. (2009): Sorption isotherm and kinetic modelling of alanine on Cr-bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 167, 141-147.