

Vliv organických látek produkovaných sinicemi na úpravu vody

Martin
Pivokonský



Významnou součástí většiny povrchových přírodních vod (řeky, jezera, přehradní nádrže atd.) jsou *přírodní organické látky* (NOM - Natural Organic Matter). V případě využití povrchových zdrojů vody pro pitné účely se tyto látky projevují řadou negativních vlastností. Jsou zdrojem pachů a pachuť, ovlivňují barvu vody, některé z nich jsou toxické (sinicové toxiny), při desinfekci vody mohou být zdrojem řady karcinogenních látek, inhibují proces účinného odstranění zákalotvorných látek (jílovité částice) či tvoří rozpustné komplexní sloučeniny s vícemocnými kationy, čímž zvyšují spotřebu železitých a hliníkových činidel používaných k úpravě vody. Z chemického hlediska představují NOM složitou směs aromatických a alifatických uhlovodíkových struktur s mnoha typy funkčních skupin (např. amidové, karboxylové, hydroxylové, ketonické a další funkční skupiny) a jsou tvořeny převážně *huminovými látkami* (huminové kyseliny a fulvokyseliny) a *látkami nehuminového charakteru* (především proteiny a polysacharidy). V povrchových vodách je zpravidla obsah huminových látek ve srovnání s látkami nehuminového charakteru vyšší. Nehuminové látky se pak ve zvýšených koncentracích vyskytují převážně ve vegetačním období při masovém rozvoji sinic a řas – jedná se o tzv. AOM (Algal Organic Matter). Právě AOM mají značný dopad na proces úpravy vody a mohou způsobovat řadu poruch při výrobě pitné vody. Charakter organických látek produkovaných vodním květem způsobuje nejen to, že míra jejich odstranění je obvykle velmi nízká, ale vede také k poruchám v odstranění ostatních ve vodě se vyskytujících znečišťujících příměsí. Jsou známy i případy, kdy masivní rozvoj vodního květu vedl až k totálnímu kolapsu technologické linky úpravy vody.



Sinicový vodní květ (*Microcystis aeruginosa*) na hladině údolní nádrže Švihov, srpen 2011

Látky představující skupinu AOM se do vodního prostředí dostávají jednak metabolickou činností sinic a řas - tzv. *extracelulární organické látky* (EOM - Extracellular Organic Matter), a ve značné míře také při odumírání jejich buněk (buněčné lyzi) jako tzv. *celulární organické látky* (COM - Cellular Organic Matter). Složení, množství a rychlost uvolňování AOM jsou výrazně závislé na druhu organismu, jeho růstové fázi a fyziologických a okolních podmínkách (např. pH, teplota, intenzita a doba slunečního svitu, obsah živin a organických látek v okolním prostředí, množství rozpuštěného O_2 a CO_2 apod.). Obecně můžeme říci, že AOM obsahují především následující skupiny látek: polysacharidy a heteropolysacharidy; aminokyseliny, oligopeptidy a proteiny; organické kyseliny – kyselinu glykolovou; tuky a mastné

kyseliny; fenolové sloučeniny; organické fosfáty a dále také těkavé látky – aldehydy a ketony. Zvláštní skupinu pak tvoří toxiny, které jsou charakteristické především pro sinice, tzv. *cyanotoxiny*. Toxicita cyanotoxinů je poměrně značná. Uvádí se, že např. microcystiny (toxiny sinic rodu *Microcystis*) jsou cca 10krát toxičtější než kurare (toxin liány *Chondrodendron tomentosum*) a 40krát toxičtější než strychnin (toxin ze stromu kulčiba dávivá - *Strychnos nux-vomica*). Z pohledu spotřebitele vody je však třeba zdůraznit, že např. tetan (toxin produkovaný bakterií *Clostridium tetani*) je cca 100 000krát toxičtější než nejnebezpečnější cyanotoxiny.

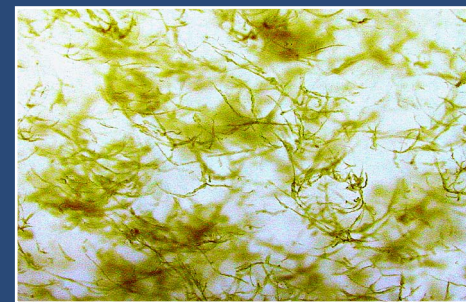


Koagulační pokus s vodou obsahující proteinové AOM – modré agregáty vznikají interakcí proteinů s hliníovým koagulačním činidlem

Vedle skutečnosti, že některé produkty sinicového vodního květu jsou toxické, mohou především polysacharidové a proteinové složky AOM způsobovat značné zatížení technologií používaných pro úpravu vody. Důvodem k jejich účinné eliminaci není pouze vlastní zatížení upravené vody zvýšeným obsahem organických látek a z toho vyplývající technologické problémy, ale také skutečnost, že tyto látky mohou tvořit vedlejší produkty desinfekce vody prováděné na konci úpravy vody před priváděním pitné vody ke spotřebiteli. Při desinfekci vody chlorem dochází k tvorbě halogenovaných organických sloučenin, především trihalogenmetanů – THM (např. chloroform) a halogenderivátů kyseliny octové - HAA (např. kyselina trichloroctová). Do současné doby bylo detekováno přes 700 takových sloučenin vyskytujících se v pitné vodě zpravidla v koncentracích v řádech $\mu\text{g/l}$, z nichž některé jsou toxické nebo karcinogenní. Vzniku těchto sekundárních kontaminantů lze předcházet právě maximálně účinným odstraňováním organických látek koagulací (mechanismus odstranění látek při úpravě vody), která desinfekci předchází.

Protože vliv AOM na úpravu vody nebyl doposud uspokojivě objasněn, je v současné době předmětem intenzivního výzkumu po celém světě. Na tomto výzkumu se v posledních letech také významně podílí Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i. Výzkum se zde zaměřuje především na objasnění mechanismů interakcí AOM s produkty hydrolyzy koagulačních činidel (používají se k odstraňování znečišťujících příměsí při úpravě vody) a se zákalotvornými (jílovitými) částicemi. Pochopení těchto mechanismů umožní optimalizovat proces koagulace tak, aby bylo dosaženo minimálních zbytkových koncentrací AOM v upravené vodě, a tím předcházet nežádoucím vedlejším efektům popsaným výše.

V současnosti je prováděn především výzkum týkající se proteinů obsažených v AOM. Z doposud dosažených výsledků vyplývá, že proteiny ovlivňují koagulační proces znečišťujících příměsí v závislosti na znaménku a velikosti svého povrchového náboje, který je ovlivněn hodnotou pH. Při nízkém pH ($\text{pH} < 4$) dochází vlivem odpuzování mezi kladnými nabitými proteiny a kladně nabitým koagulačním činidlem k jejich vzájemnému elektrostatickému odpuzování, v důsledku čehož je účinnost koagulace velice nízká. S rostoucí hodnotou pH dochází k postupné disociaci některých funkčních skupin na povrchu proteinů, která vede k nárůstu negativního náboje. Negativně nabitě disociované karboxylové skupiny (COO^-) mohou následně interagovat s kladně nabitým železem a hliníkem obsaženým v koagulačních činidlech, což vede k efektivnímu odstraňování proteinových AOM. Nejvyšší účinnost koagulace proteinů byla pozorována pro pH v rozsahu cca 4,5-5,5. Následný růst pH pak vede k postupnému snižování účinnosti jejich odstranění. Pro $\text{pH} > 8$ jsou již proteiny prakticky neodstranitelné. Při tomto pH totiž nese záporný náboj nejen většina proteinových AOM, ale záporně nabitě jsou i částice koagulačních činidel. Tento fakt vede k vzájemnému elektrostatickému odpuzování analogickému pro hodnoty $\text{pH} < 4$. Mechanismem, který výrazně zhoršuje odstranění proteinových AOM, je také tvorba tzv. polynukleárních komplexů mezi proteiny a kationty hliníku či železa, která probíhá především při $\text{pH} 6-7$. Pomocí těchto sloučenin jsou koagulační činidla vázána v rozpuštěné formě a nemohou se tak zúčastnit koagulačních procesů. Tento jev mnohdy vede nejen k výraznému zvýšení dávek činidel potřebných pro koagulaci, ale způsobuje také nárůst zbytkového obsahu proteinů a železa či hliníku v upravené vodě.



Agregáty vzniklé koagulací polysacharidových AOM s železitým koagulačním činidlem – vláknité struktury představují polysacharidy

I přes řadu nových poznatků jsou v současné době znalosti o vlivu AOM na koagulaci spíše nesourodého charakteru. K vytvoření ucelené představy o mechanismech působení AOM na koagulaci bude zapotřebí vedle vlivu proteinů objasnit i vliv druhé dominantní složky AOM – polysacharidů.

KONTAKT

Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i.
Pod Patankou 5, 166 12 Praha 6
RNDr. Martin Pivokonský, Ph.D.
www.ih.cas.cz; e-mail: pivo@ih.cas.cz
tel.: 233 109 068; fax: 233 324 361