

# ADSORPCE PEPTIDŮ PRODUKOVANÝCH FYTOPLANKTONEM NA AKTIVNÍM UHLÍ

LENKA ČERMÁKOVÁ<sup>a,b</sup>, LENKA PIVOKONSKÁ<sup>a</sup>, IVANA KOPECKÁ<sup>a</sup>, MARTIN PIVOKONSKÝ<sup>a,b</sup> a VÁCLAV JANDA<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i., Pod Patankou 5, 166 12 Praha 6, <sup>b</sup> Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2, <sup>c</sup> Ústav technologie vody a prostředí VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6  
pivo@ih.cas.cz

Došlo 26.6.14, přijato 17.7.14.

Klíčová slova: aktivní uhlí, adsorpce, organické látky produkované fytoplanktonem, peptidy

## Obsah

1. Úvod
2. Adsorpce AOM na aktivním uhlí
3. Faktory ovlivňující adsorpci AOM
  - 3.1. Velikostní distribuce pórů AU a velikost molekul AOM peptidů
  - 3.2. Vliv pH roztoku na adsorpci
  - 3.3. Vliv iontové síly na adsorpci
4. Závěr

## 1. Úvod

Povrchové vody užívané pro úpravu na vodu pitnou obsahují celou řadu organických látek přírodního původu (NOM – natural organic matter). Kromě huminových látek (především huminové kyseliny a fulvokyseliny)<sup>1</sup> jsou významnou součástí NOM také organické látky produkované sinicemi a řasami (AOM – algal organic matter)<sup>2</sup>. AOM se do vody dostávají v důsledku metabolických pochodů mikroorganismů jako tzv. extracelulární organické látky (EOM), ale vznikají také autolýzou buněk v průběhu odumírání těchto mikroorganismů jako tzv. celulární organické látky (COM)<sup>3</sup>. Složení AOM se mění v závislosti na druhu organismu, jeho růstové fázi a abiotických faktorech (teplota, světelné podmínky, pH, množství a dostupnost živin). EOM zahrnují převážně polysacharidy, oligosacharidy, monosacharidy a částečně také proteiny a peptidy<sup>2,3</sup>. Hlavními složkami COM jsou naopak především proteiny, dále ale také i nabité a neutrální polysacharidy, nukleové kyseliny a lipidy<sup>2,3</sup>.

Právě AOM způsobují při úpravě vody na vodu pitnou značné problémy. Zhoršují organoleptické vlastnosti vody<sup>4</sup>, snižují účinnost koagulace<sup>5–8</sup>, způsobují zanášení membránových filtrů<sup>9,10</sup> a jsou významnými prekurzory vedlejších produktů desinfekce vody (disinfection by-product DBPs), především trihalogenmethanů a halogenderivátů kyseliny octové<sup>11,12</sup>. Vedle těchto zjevných negativních účinků byl také prokázán významný inhibiční vliv nízkomolekulární složky AOM na adsorpci antropogenních mikropolutantů (pesticidů)<sup>13</sup>. Z hlediska úpravy vody se jako značně problematické ukazují především nízkomolekulární peptidy s molekulovou hmotností < 10 kDa, které jsou velmi obtížně koagulovatelné<sup>6–8</sup>, a potenciálně se tak stávají zdrojem pro tvorbu vedlejších desinfekčních produktů při hygienickém zabezpečení vody<sup>7</sup>. Bylo rovněž prokázáno, že tato zbytková frakce AOM peptidů obsahuje vysoké koncentrace (až 1,2 µg mg<sup>-1</sup> rozpuštěného organického uhlíku) cyanotoxinů na bázi cyklických NRP (neribozomálních peptidů)<sup>14,15</sup>.

Z výše uvedených důvodů je zřejmé, že je třeba hledat další metody pro účinné odstranění AOM peptidů při úpravě vody. Jednou z takových potenciálně vhodných metod je adsorpce na granulovaném nebo práškovém aktivním uhlí (AU)<sup>12,16</sup>.

## 2. Adsorpce AOM na aktivním uhlí

Při úpravě pitné vody je adsorpce na aktivním uhlí často využívána zejména pro odstraňování nežádoucích organických nečistot přírodního i antropogenního původu<sup>17</sup>. Převážná většina studií věnujících se odstraňování NOM adsorpcí na AU se zabývá vodami se zvýšeným obsahem huminových látek<sup>18–21</sup> nebo organické látky definuje sumárně jako rozpuštěné organické látky DOC (dissolved organic matter)<sup>22,23</sup>. Přestože zařazení sorpce na AU do procesu úpravy pitné vody může výrazně zvýšit účinnost odstraňování nežádoucích AOM, studie zabývající se výhradně adsorpcí produktů sinic a řas, vyjma cyanotoxinů, se doposud vyskytují sporadicky<sup>13,15</sup>.

Při úpravě pitné vody se používá adsorpce na AU nejčastěji ve spojení s chemickou úpravou vody, tj. koagulací/flokulací a pískovou filtrací. Aktivní uhlí bývá aplikováno ve fázi koagulace jako práškové (PAU), častěji však v granulované formě (GAU) za pískovou filtrací. Práškové aktivní uhlí se obvykle dává přímo do upravované vody (před nebo častěji současně s dávkováním koagulačního činidla) a obvykle se používá pouze krátkodobě při neočekávaném zhoršení kvality surové vody. Použití práškové aktivní uhlí se nerecykluje a po použití v úpravě vody se stává odpadem. Granulované aktivní uhlí tvoří náplň atmosférických či tlakových filtrů a představuje tak zpravidla předposlední technologický krok před desinfekcí vody.

Granulované aktivní uhlí lze regenerovat, např. teplotně, popř. s přidavkem vodní páry.

### 3. Faktory ovlivňující adsorpci AOM

Účinnost adsorpce organických látek je ovlivněna nejen vlastnostmi adsorbentu (tj. velikostní distribucí pórů, strukturou povrchu a jeho chemickým složením) a povahou adsorbátu (např. molekulovou hmotností, konformací molekul, typem a rozmístěním funkčních skupin, povrchovým nábojem, rozpustností atd.), ale také vlastnostmi roztoku, jako je hodnota pH, iontová síla (IS) a jeho chemické složení<sup>16,24</sup>.

#### 3.1. Velikostní distribuce pórů AU a velikost molekul AOM peptidů

Účinnost adsorpce většiny nízkomolekulárních organických sloučenin (mikropolutanty, fulvokyseliny) je dána hodnotou specifického povrchu adsorbentu. Čím je tato hodnota vyšší, tím je i vyšší sorpční kapacita adsorbentu<sup>24</sup>. V případě AOM peptidů má ale na jejich adsorpci podstatnější vliv velikostní distribuce pórů AU, resp. její poměr k molekulové hmotnosti adsorbátu. Adsorpční kapacita je v tomto případě ovlivněna tedy spíše velikostí molekul AOM a tím jejich prostupností do vnitřní struktury AU<sup>15</sup>. Přednostně jsou tak zaplňovány póry velikostně odpovídající velikosti AOM molekul, kdy se uplatňuje větší počet kontaktních bodů mezi molekulou peptidu a pórem AU<sup>13,15</sup>. Vzhledem k tomu, že molekulové hmotnosti AOM peptidů se pohybují v rozmezí od několika set Da po zhruba 10 kDa (cit.<sup>2,7</sup>), uplatňují se při adsorpci především mezopóry ( $d > 2$  nm) a mikropóry ( $d = 0,8–2$  nm)<sup>25</sup>.

Bylo zjištěno, že v důsledku velikosti mezo a mikropórů AU je neúčinnější adsorpce pro peptidy o mole-

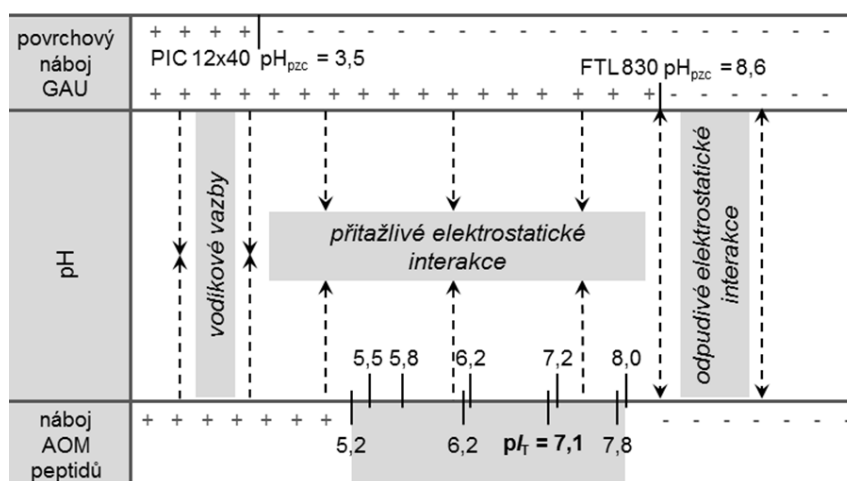
kulových hmotnostech  $< 2$  kDa. Naopak koncentrace peptidů s molekulovými hmotnostmi  $> 2$  kDa se i při použití vysokých dávek AU ( $100 \text{ mg l}^{-1}$ ) odstraňuje jen z části ( $< 30\%$  účinnost)<sup>13</sup>. Naopak bylo prokázáno, že peptidy o  $MW > 2$  kDa významně snižují účinnost adsorpce ucpáváním mikro a mezopórů GAU. Také další studie prokázala účinnější odstranění AOM peptidů s molekulovými hmotnostmi  $< 4$  kDa v porovnání s AOM peptidy o molekulové hmotnosti 8,3 a 9,5 kDa (cit.<sup>15</sup>).

#### 3.2. Vliv pH roztoku na adsorpci

Při procesu adsorpce AOM na AU hraje významnou roli i hodnota pH roztoku, která ovlivňuje jak disociaci funkčních skupin na povrchu AOM peptidů, tak i funkčních skupin na povrchu AU.

V závislosti na hodnotě pH převládají na povrchu AOM peptidů kladně ( $=\text{NH}_2^+$ ,  $-\text{NH}_3^+$ ), nebo záporně ( $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{O}^-$ ) nabitě funkční skupiny<sup>8</sup>. Tyto skupiny se pak během adsorpce účastní elektrostatických interakcí s nabitými skupinami na povrchu aktivního uhlí. Protonizované funkční skupiny na povrchu peptidů (především  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  a  $-\text{SH}$  skupiny) mohou také vytvářet vodíkové vazby s funkčními skupinami na povrchu AU (cit.<sup>15</sup>). S ohledem na zjištěné střední disociační konstanty karboxylových ( $\text{p}K_{\text{a } \alpha\text{-COOH}} = 2,5$ ;  $\text{p}K_{\text{a } \beta,\gamma\text{-COOH}} = 4,2$ ), hydroxylových ( $\text{p}K_{\text{a } -\text{OH}} = 10,1$ ) a sulfo ( $\text{p}K_{\text{a } -\text{SH}} = 8,3$ ) skupin AOM peptidů se při tvorbě vodíkových můstků uplatňují především  $-\text{OH}$  a  $-\text{SH}$  skupiny<sup>8,15</sup>.

Obdobně jako v případě AOM peptidů ovlivňuje hodnota pH také charakter (protonizaci/deprotonizaci) funkčních skupin na povrchu AU. Platí, že v roztocích s pH nižším než  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (pH nulového bodu náboje) je povrchový náboj AU kladný, zatímco v roztocích s pH vyšším než  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  nese AU záporný náboj<sup>15</sup>. Pokud je adsorbentem AU kyselého charakteru (na povrchu převládají kyselé funkční



Obr. 1. Základní mechanismy adsorpce organických látek produkovaných sinicemi a řasami (AOM) peptidů na granulované aktivní uhlí (GAU) kyselého (Picabiol 10x40) a zásaditého (Filtrisorb TL 830) charakteru v závislosti na hodnotě pH

skupiny, především  $-\text{COO}^-$ ) má povrch AU při pH nad  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  převážně záporný náboj. Protonizace/deprotonizace funkčních skupin na povrchu AU a AOM peptidů a jejich vzájemná nábojová bilance pak rozhodují o převládajícím charakteru vzájemných elektrostatických interakcí, viz obr. 1. V případě uhlí kyselého charakteru se při nižších hodnotách pH (pH okolo 5) uplatňují silně přitažlivé elektrostatické interakce mezi deprotonizovanými záporně nabitými funkčními skupinami na jeho povrchu a kladně nabitými skupinami peptidů ( $=\text{NH}_2^+$ ,  $\alpha\text{-NH}_3^+$ ,  $\epsilon\text{-NH}_3^+$ ), což vede k rychlé a účinné adsorpci<sup>15</sup>. Se zvyšující se hodnotou pH dochází z důvodu velkého množství disociovaných kyselých funkčních skupin k postupnému nárůstu koncentrace záporného náboje na povrchu AU a současně se také zvyšuje množství disociovaných karboxylových skupin na povrchu peptidů. V důsledku toho vznikají mezi záporně nabitým povrchem kyselého AU a disociovanými  $-\text{COO}^-$  skupinami peptidů odpudivé elektrostatické interakce, a účinnost adsorpce tak s rostoucím pH klesá<sup>13,15</sup>.

V případě AU zásaditého charakteru (nese na svém povrchu převážně zásadité funkční skupiny) bude situace trochu jiná (obráz. 1). V oblasti nižších hodnot pH (v závislosti na funkčních skupinách na povrchu AU a peptidů) spolu budou interagovat protonované zásadité funkční skupiny AU a deprotonované  $-\text{COO}^-$  skupiny peptidů. Postupný nárůst hodnoty pH povede k zmenšování kladného náboje na povrchu AU, a účinnost adsorpce tak bude postupně klesat v důsledku postupně klesajících přitažlivých elektrostatických interakcí. Postupně se naopak začnou výrazně uplatňovat odpudivé interakce způsobené postupnou deprotonizací funkčních skupin na povrchu AU (cit.<sup>13,15</sup>).

Obecně tedy můžeme konstatovat, že pro AOM peptidy klesá adsorpční kapacita na povrchu AU s rostoucí hodnotou pH. Zvýšená adsorpce peptidů při nižších hodnotách pH (okolo pH 5) může být také podpořena tvorbou vodíkových vazeb mezi protonovanými funkčními skupinami peptidů a protonovanými povrchovými funkčními skupinami aktivního uhlí i přes převládající kladný náboj obou účastníků adsorpce. Naopak při vysokých hodnotách pH jsou peptidy i aktivní uhlí nabitý záporně, což způsobuje vznik odpudivých elektrostatických sil vedoucí ke snižování adsorpční účinnosti.

### 3.3. Vliv iontové síly na adsorpci

Kromě hodnoty pH je dalším důležitým faktorem ovlivňujícím adsorpci AOM peptidů na AU iontová síla (IS). Iontová síla má vliv především na elektrostatické interakce a mění se v závislosti na typu AU a pH roztoku.

V případě záporně nabitého povrchu AU, vede nárůst IS ke zvyšování účinnosti adsorpce AOM peptidů<sup>15</sup> v širokém rozsahu pH (pH 5–8). Toto zvýšení adsorpční účinnosti je pravděpodobně způsobeno stíněním záporného náboje AU kationty podílejícími se na hodnotě IS. Toto stínění tak brání elektrostatickým repulzím mezi povrchem AU a disociovanými funkčními skupinami peptidů (např.  $-\text{COO}^-$ ). Pozitivní vliv tohoto efektu se projevuje především

při vyšších hodnotách pH nad 7, kdy se odpudivé elektrostatické síly v roztoku projevují nejvýrazněji, a jsou tak účinně zastínovány vlivem účinku kationtů přítomných v roztoku<sup>15</sup>.

V případě AU s převažujícím kladným nábojem je situace odlišná. Celková míra adsorpce AOM peptidů se s nárůstem iontové síly sice zvyšuje, ale ne při všech hodnotách pH. Vliv iontové síly je tedy silně závislý na hodnotě pH. V kyselé a zásadité oblasti pH dochází s nárůstem IS ke zvýšení účinnosti adsorpce AOM peptidů. Při nízkých hodnotách pH (okolo pH 5), kdy jsou hlavními mechanismy adsorpce elektrostatické interakce, je však tento účinek nárůstu IS prakticky zanedbatelný. Účinek IS se však významně projevuje v oblasti zásaditých hodnot pH, zejména pak v blízkosti  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , kdy růst IS pravděpodobně přispívá k posílení přitažlivých elektrostatických interakcí mezi povrchem uhlíku a opačně nabitými funkčními skupinami peptidů (např.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma\text{-COO}^-$ ). Zcela opačný je pak vliv IS u AU s převažujícím kladným nábojem v neutrální oblasti pH. Zvýšení iontové síly roztoku zde patrně vede k zastínění elektrostatických přitažlivých interakcí mezi povrchem AU a disociovanými funkčními skupinami peptidů<sup>15</sup>. Dalším možným důvodem, proč v neutrální oblasti pH vede zvýšení IS k poklesu míry adsorpce peptidů na AU zásaditého charakteru, je třeba hledat ve struktuře AOM peptidů. Protože AOM peptidy/proteiny mají celkový izoelektrický bod ( $\text{pI}_T$ ) při pH 7,1 (cit.<sup>8,15</sup>), lze předpokládat, že jednotlivé AOM peptidy mají v blízkosti  $\text{pI}_T$  díky velmi silným intramolekulárním interakcím kompaktní složenou strukturu<sup>26</sup>. Nárůst IS může vést ke změně v poměru nábojů na povrchu peptidů a tím oslabit interakce uvnitř jejich molekul. To se projeví změnou konformace molekul peptidů, natažením jejich řetězců a následně pravděpodobně i jejich horší adsorbovatelností. Nicméně je třeba podotknout, že zvyšování IS může mít za určitých okolností i opačný efekt. Za předpokladu velmi vysokých koncentrací AOM peptidů, kdy jsou jejich molekuly v těsné blízkosti, mohou být totiž intra- a mezimolekulární elektrostatické repulze mezi funkčními skupinami na jejich skeletu potlačeny právě nárůstem koncentrací iontů opačného náboje, v důsledku čehož dojde k složení molekuly peptidů do struktur vyšších řádů<sup>16,27</sup>. Tato změna konformace vede ke zmenšení velikosti (průměru) molekuly peptidů a tím pravděpodobně také ke zvýšení účinnosti jejich adsorpce<sup>15</sup>.

## 4. Závěr

Nízkomolekulární peptidová složka sinicových a řasových produktů, tzv. AOM, je při koagulaci odstraňována s velmi nízkou účinností, což způsobuje v procesu úpravy pitné vody celou řadu problémů. Pro její následné odstranění se jako velmi vhodná metoda ukazuje být adsorpce na aktivním uhlí. Účinnost adsorpce nízkomolekulárních AOM na AU je však ovlivněna celou řadou faktorů. Zcela zásadní je volba vhodného druhu AU s odpovídající velikostní distribucí porů a charakterem povrchového náboje.

Dalšími významnými faktory jsou hodnota pH a iontová síla roztoku.

Nízkomolekulární složka COM je v závislosti na charakteru AU přednostně adsorbována při nižších hodnotách pH. Se zvyšujícím se pH adsorpční kapacita AU pro COM peptidy značně klesá. Pro účinnou adsorpci této složky je tedy vhodné odstraňovat jejich zbytkové koncentrace po koagulaci při slabě kyselých hodnotách pH ( $\text{pH} < 6$ ). Vzhledem k tomu, že i samotná koagulace probíhá pro organické látky s největší účinností v rozmezí hodnot pH 4–6 (cit.<sup>7</sup>), nemuselo by zavedení adsorpce do procesu úpravy pitné vody způsobovat větší technologické problémy. Účinnost adsorpce může být podpořena i zvýšením iontové síly roztoku, avšak je nutné brát v úvahu charakter adsorbentu a hodnotu pH, při které je voda upravována.

V současné době se adsorpce na aktivním uhlí využívá převážně při úpravě problematických vod s obsahem antropogenních mikropolutantů nebo krátkodobě při nárůstu zhoršení kvality surové vody. Avšak s ohledem na nárůst eutrofizace vod v posledních letech bude odstraňování AOM z vody jistě nabírat na významu a bude zapotřebí zlepšovat dosavadní technologii, například právě zavedením dalšího stupně úpravy – adsorpce na aktivním uhlí.

*Práce je řešena v rámci grantového projektu GA ČR P105/11/0247 a projektu MSM 6046137308.*

## LITERATURA

- Pivokonský M., Pivokonská L., Bubáková P., Janda V.: Chem. Listy 104, 1015 (2010).
- Pivokonský M., Šafaříková J., Barešová M., Pivokonská L., Kopecká I.: Water Res. 51, 37 (2014).
- Henderson R. K., Baker A., Parsons S. A., Jefferson B.: Water Res. 42, 3435 (2008).
- Zhang K., Gao N., Deng Y., Shui M., Tang Y.: Desalination 266, 231 (2011).
- Henderson R. K., Parsons S. A., Jefferson B.: Water Res. 44, 3617 (2010).
- Pivokonský M., Poláček, P., Pivokonská, L., Tomášková, H.: Water Environ. Res. 81, 514 (2009).
- Pivokonský M., Šafaříková J., Bubáková P., Pivokonská L.: Water Res. 46, 5583 (2012).
- Šafaříková J., Barešová M., Pivokonský M., Kopecká I.: Sep. Purif. Technol. 118, 49 (2013).
- Her N., Amy G., Park H. R., Song M.: Water Res. 38, 1427 (2004).
- Teixeira M. R., Sousa V. S.: Desalination 315, 149 (2013).
- Fang J., Yang X., Ma J., Shang C., Zhao Q.: Water Res. 44, 5897 (2010).
- Bond T., Goslan E. H., Parsons S. A., Jefferson B.: Environ. Technol. 32, 1 (2011).
- Hnařuková P., Kopecká I., Pivokonský M.: Water Res. 45, 3359 (2011).
- Li L., Gao N., Deng Y., Yao J., Zhang K.: Water Res. 46, 1233 (2012).
- Kopecká I., Pivokonský M., Pivokonská L., Hnařuková P., Šafaříková J.: Carbon 69, 595 (2014).
- Campinas M., Rosa M. J.: J. Colloid Interface Sci. 299, 520 (2006).
- Delgado L. F., Charles P., Glucina K., Morlay C.: Sci. Total Environ. 435, 509 (2012).
- Kristiana I., Joll C., Heitz A.: Chemosphere 83, 66 (2011).
- Velten S., Knappe D. R. U., Traber J., Kaiser H. P., von Guten U., Boller M., Meylan S.: Water Res. 45, 3951 (2011).
- Matsui Y., Yoshida T., Nakao, S., Knappe D. R. U., Matsushita T.: Water Res. 46, 4741 (2012).
- Gibert O., Lefèvre B., Fernández M., Bernat X., Paraira M., Pons M.: Water Res. 47, 2821 (2013).
- Schreiber B., Brinkmann T., Schmalz V., Worch E.: Water Res. 39, 3449 (2005).
- Wei L., Zhao Q., Xue S., Jia T.: J. Zhejiang Univ., Sci., A 9, 994 (2008).
- Newcombe G., v knize: *Interface Science In Drinking Water Treatment* (Newcombe G., Dixon D., ed.), str. 133. Elsevier, Amsterdam 2006.
- Dastgheib S. A., Karanfil T., Cheng W.: Carbon 42, 547 (2004).
- Gorham J. M., Wnuk J. D., Shin M., Fairbrother H.: Environ. Sci. Technol. 41, 1238 (2007).
- Newcombe G., Drikas M.: Carbon 35, 1239 (1997).

**L. Čermáková<sup>a,b</sup>, L. Pivokonská<sup>a</sup>, I. Kopecká<sup>a</sup>, M. Pivokonský<sup>a,b</sup>, and V. Janda<sup>c</sup>** (<sup>a</sup>*Institute of Hydrodynamics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, <sup>b</sup>*Institute of Environment, Charles University, Prague*, <sup>c</sup>*Department of Water Technology and Environmental Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Adsorption of Peptides Produced by Phytoplankton on Activated Carbon**

The paper deals with adsorption of AOM peptides during water treatment. The adsorption is affected by many circumstances. However, the principal factors are size distribution of the adsorbent pores, pH value of the solution and its ionic strength. For the adsorption of peptides having molecular weight lower than 4 kDa, the most important role play mesopores ( $d > 2$  nm) and micropores ( $d = 0.8$ – $2$  nm). Charge characteristics of AOM functional groups and surface activated carbon functional groups are determined by pH value of the solution. These charge relationships affect prevailing mechanisms of interactions between peptides and the activated carbon surface. The biggest adsorption capacities are reached at weakly acidic region of pH due to an effect of attractive electrostatic forces between the activated carbon surface and AOM peptides. The next factor influencing the AOM adsorption is ionic strength of the solution. Its increasing value can have a positive effect on the adsorption efficiency, but the adsorbent character and pH value of the water to be treated, should be taken into account.