

УПОРЕДНА АНАЛИЗА ПОСТУПАКА УКЛАЊАЊА ЦИЈАНОТОКСИНА ИЗ ПОВРШИНСКИХ ВОДА

COMPARATIVE ANALYSIS OF METHODS FOR THE REMOVAL OF CYANOTOXINS FROM SURFACE WATERS

РАДА ПЕТРОВИЋ¹
СЛАВИЦА ЛАЗАРЕВИЋ²

Прегледни стручни рад
DOI: 10.5937/VIK24173P

Резиме: Цијанобактерије су веома распрострањене плаво-зелене алге које се интензивно развијају у стајаћим водама са великим садржајем хранљивих материја, првенствено услед антропогених активности. Прекомерно формирање цијанобактерија, тзв. цветање алги, довело је и до алармантног пораста садржаја цијанобактеријских токсина у води. Постоје четири групе цијанотоксина: хепатотоксини, цититоксини, неуротоксини и дерматотоксини, који штетно утичу на здравље људи, флору и фауну. Због тога је законодавство Европске уније (Директива о води за пиће 2020/2184) предвидело праћење концентрације једног цијанотоксина, микроцистина LR из групе хематотоксина, тако да се до јануара 2026. године морају предузети мере да концентрација овог цијанотоксина буде мања од 1 µg/L. У овом раду су анализиране доступне информације о ефикасности различитих физичко-хемијских поступака за уклањање цијанотоксина из површинских вода. Поред поступака који се примењују за уклањање цијанобактеријских ћелија, посебно су разматрани поступци који се примењују или се развијају за уклањање цијанотоксина: оксидација + адсорпција, мембрански поступци и унапређени оксидациони поступци, адсорпција.

Кључне речи: цијанотоксини, унапређени оксидациони поступци, адсорпција.

Abstract: Cyanobacteria are highly prevalent blue-green algae that grow in stagnant and nutrient-rich water bodies, mainly due to antropogenic activities. The excessive grown of cyanobacteria, so called algae bloom, has resulted in an alarming surge of cyanobacterial toxins. There are four groups of cyanotoxins: hepatotoxins, cytotoxins, neurotoxins and dermatoxins, which adversely affect human health, flora and fauna. That is why the legislati-

¹ Рада Петровић, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Карнегијева 4, Београд, radaab@tmf.bg.ac.rs, ORCID: 0000-0001-9511-5633

² Славица Лазаревић, Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Карнегијева 4, Београд, slazarevic@tmf.bg.ac.rs, ORCID: 0000-0002-9748-9353

on of the European Union (Drinking Water Directive 2020/2184) has foreseen the monitoring of the concentration of one cyanotoxin, microcystin LR from the group of hepatotoxins, so that by January 2026, measures must be taken to ensure that the concentration of this cyanotoxin is less than 1 µg/L. In this paper, the available information on the effectiveness of various physico-chemical procedures for the removal of cyanotoxins from surface waters was analyzed. In addition to the procedures applied for the removal of cyanobacterial cells, the methods applied or developed for the removal of cyanotoxins were specially: oxidation + adsorption, membrane filtrations and advanced oxidation processes.

Key Words: cyanotoxins, advanced oxidation processes, adsorption

1. Увод

Превелика експлоатација природних ресурса и брз развој индустрије и пољопривреде је довео и до повећања садржаја хранљивих материја у природним водама, пре свега азота и фосфора, што узрокује еутрофикацију и цветање алги, односно цијанобактерија. Иако су познатије под именом плаво-зелене алге, цијанобактерије су по организацији најсличније бактеријама, јер немају диференцирано једро. Нагло размножавање ћелија и масовни развој цијанобактеријске биомасе у условима повишених температура (21-27°C) и повећаног садржаја нутријената доводи до смањења: концентрације раствореног кисеоника, доступности хранљивих материја за друге врсте и продирања сунчеве светлости до врста на већим дубинама, а посебан проблем са здравственог аспекта је ослобађања тзв. цијанобактеријских токсина током и након цветања. Уколико се одржавају повољни услови, цветања могу трајати и по неколико месеци, при чему се смењује иста или различите популације.

Цијанотоксини се могу класификовати на основу хемијског састава или токсиколошких интеракција. Најопштија подела према хемијском саставу обухвата цикличне пептиде (нпр. микроцистин), алкалоиде (нпр. анатоксин) и липополисахариде (нпр. ендотоксин). Међутим, цијанотоксине производе различите врсте цијанобактерија, па постоји велика разноликост структура чак и унутар једног типа токсина, па тако, нпр. постоји више од 85 варијанти само микроцистина. Такође, различити цијанотоксини могу имати различите механизме деловања код сисара, па се класификују и на основу њихових токсичних ефеката: хепатотоксини (утичу на јетру), неуротоксини (утичу на нервни систем), цитотоксини (утичу на одређене ћелије) и дерматотоксини (утичу на кожу). За неке од ових цијанотоксина се показало да доводе и до канцерогених утицаја током времена [1, 2].

Због ових потенцијалних штетних утицаја на здравље људи, веома је важно располагати одговарајућим техникама за праћење садржаја цијанотоксина и поступцима за третман вода. Детекција цијанотоксина може бити веома захтевна због неодговарајуће границе детекције аналитичких техника, високих

аналитичких трошкова и заједничког појављивања више цијанотоксина са вишеструким механизмима деловања који се не могу детектовати истом техником. Још већи изазови постоје за уклањање цијанотоксина из воде, где више различитих једињења различите структуре може коегзистирати и бити потенцијално токсично при ниским концентрацијама. Стога, технологије за третман вода које садрже цијанотоксине морају бити ефикасне, неспецифичне и способне да постигну високо уклањање при ниским концентрацијама [2].

Имајући у виду све већи антропогени утицај на животну средину и климатске промене, односно све већи степен загађивања природних вода и више температуре, законодавство Европске уније (Директива о води за пиће 2020/2184) је предвидело праћење концентрације цијанотоксина који се најчешће јавља при цветању алги, микроцистина LR (MC-LR), тако да се до јануара 2026. године морају предузети мере да концентрација овог цијанотоксина буде мања од 1 µg/L [2].

У овом раду су анализиране доступне информације о различитим физичко-хемијским поступцима за уклањање генерално цијанотоксина и специфично микроцистина LR из природних вода. Цијанотоксини су или везани за ћелије цијанобактерија или се налазе растворени у води. Већина цијанотоксина је примарно везана за ћелије и сваки поступак којим се уклањају неопштећене цијанобактеријске ћелије представља и ефикасан поступак уклањања везаних цијанотоксина. Све стратегије уклањања цијанотоксина из воде се могу, дакле поделити у две групе: уклањање интрацелуларних цијанотоксина (уклањање целих ћелија) и уклањање екстрацелуларних (растворених) цијанотоксина. Без обзира на сва истраживања која су спроведена, и даље не постоји поступак којим би се уклониле и цијанобактеријске ћелије и цијанотоксини растворени у води, па је неопходно применити вишестепени третман [2].

2. Уклањање интрацелуларних цијанотоксина

Један од најчешће примењиваних поступака за уклањање интрацелуларних цијанотоксина је пре-оксидација, којом се инактивирају цијанобактеријске ћелије. Најчешће се примењују KMnO_4 , хлор и озон. Међутим, ова оксидациона средства могу потенцијално оштетити цијанобактеријске ћелије, а да не оксидишу цијанотоксине који су се при томе ослободили у воду. Тиме се повећава ризик од формирања дезинфекционих споредних продуката током накнадне дезинфекције воде. Због тога, дозу оксиданса треба оптимизовати да се разграде и растворени токсини [2].

Коагулација, као стандардни поступак у системима припреме воде за пиће од површинских вода, је неефикасна у случају уклањања растворених цијанотоксина, али је веома ефикасна у уклањању цијанобактеријских ћелија и

цијанотоксина који су везани за ћелије. Литературни подаци показују да ефикасност коагулације веома зависи од врста цијанобактерија и квалитета воде. Након флокулације, примењује се сепарација седиментацијом, флотацијом или мембранском филтрацијом, нпр. микрофилтрацијом или ултрафилтрацијом. Треба нагласити да се коагулацијом ефикасно уклањају цијанобактерије из воде, али се оне концентришу у муљу или пени, где може доћи до оштећења ћелија и ослобађања токсина, што условљава неопходност одговарајућег руковања отпадом и његовог одлагања.

Мембранске филтрације (микрофилтрација, ултрафилтрација, нанофилтрација и реверзна осмоза) се такође примењују за уклањање цијанобактеријских ћелија, а у случају нанофилтрације и реверзне осмозе се уклањају и растворене материје (органске материје и токсини). Међутим, примена мембранских поступака има одређена ограничења, првенствено услед прљања мембрана што смањује њихову пермеабилност и условљава неопходност сталног одржавања и чишћења. Такође, процес филтрирања може оштетити ћелије и довести до ослобађања токсина у воду.

3. Уклањање екстрацелуларних цијанотоксина

3.1. Физички процеси

Адсорпција на спрашеном и гранулисаном активном угљу (АУ), је најчешће примењиван поступак уклањања растворених цијанотоксина. Спрашени АУ се додаје пре коагулације да би се обезбедило довољно дуго контактено време и уклања се из воде у процесу коагулације/флокулације/сепарације. Највећи број истраживања је посвећен уклањању МС-LR на спрашеном АУ, при чему је показано да су најефикаснији АУ добијени од угља и дрвета захваљујући великој запремини мезопора. И гранулисани АУ се такође примењује у облику филтера, при чему ефикасност уклањања микроцистина зависи од истих параметара као и уклањање растворених органских материја, односно од врсте гранулизованог АУ и контактеног времена, али и од садржаја других растворених органских материја. Иако се цијанотоксини уклањају релативно ефикасно на овај начин, неке врсте цијанотоксина се слабо адсорбују, као нпр. анатоксин (АТХ) и сакситоксин (СТХ). Основни аспекти примене адсорпције су могућност регенерације и поновне употребе адсорбента, као и диспозиција засићеног адсорбента. Да би процес адсорпције био економичнији и еколошки прихватљивији, испитивани су и други адсорбенти који би били јефтинији, имали већи адсорпциони капацитет и који би могли да се регенеришу на еколошки прихватљивији начин. Највећи потенцијал су показали нови карбонски материјали, као што је графен-оксид, мезопорозни карбон и др. Међутим, већина испитивања са новим адсорбентима је извођена у

лабораторијским условима, па је неопходно утврдити перформансе ових адсорбената у пилот постројењима и реалним постројењима [3].

Мембранске филтрације се могу примењивати и за уклањање растворених цијанотоксина, али само нанофилтрација (НФ) и реверзна осмоза (РО), јер микрофилтри и ултрафилтри имају поре веће од димензија молекула микроцистина. Величина пора, површинска хемија мембране, поларност, наелектрисање и хидрофилност цијанотоксина су фактори који одређују ефикасност уклањања цијанотоксина овим техникама, па ће уклањање бити ефикасно за неке цијанотоксине, а за неке не. Основни проблем који се јавља и у овом случају је прљање мембрана, првенствено органским материјама које настају при разарању ћелија цијанобактерија. Због тога се у неким случајевима пре НФ или РО постављају ултрафилтрационе мембране да би се уклониле материје које доводе до прљања мембрана. Поред наведених, проблем примене мембранске филтрације за уклањање цијанотоксина је и висока цена ових техника, поготово када су у питању мали системи [1, 2].

UV зрачење ефикасно инактивира микроорганизме, али није ефикасно за уклањање цијанотоксина из воде. Међутим, вакуум UV (VUV) коришћењем фотона високе енергије ($< 200 \text{ nm}$) омогућава формирање хидроксилних радикала који имају велики оксидациони потенцијал за разградњу цијанотоксина, што је показано на примеру MC-LR у неколико истраживања.

3.2. Хемијски поступци

Хемијски поступци се базирају на примени јаких оксидационих средстава који доводе до разградње цијанотоксина.

Хлор се показао као ефикасан оксиданс за неке типове цијанотоксина (нпр. MC), али за неке не (нпр. за ATX). Додатно, присуство других органских материја смањује ефикасност оксидације цијанотоксина. Иако хлорисање доводи до формирања дезинфекционих споредних продуката, нека истраживања су показала да се токсичност смањује након хлорисања. Као и у случају испитивања нових адсорбената, мало је података о уклањању цијанотоксина хлорисањем у реалним условима, у време цветања алги [1, 2].

Постоји мало података о примени ClO_2 и хлорамина за уклањање цијанотоксина. Показано је да ClO_2 ефикасно трансформише MC-LR и смањује токсичност, али за друге цијанотоксине нема много података. Монохлорамини су слаби оксиданти и реагују веома споро са цијанотоксинима, па су непогодни за третман вода у којима долази до цветања алги.

Озон се показао као веома ефикасан оксиданс за разлагање растворених цијанотоксина, али постоји значајна разлика у ефикасности за различите цијанотоксине. Нпр. MC-LR се много ефикасније разлаже од ATX. Слично као

и код хлора, потребна доза озона зависи од концентрације других органских материја, реакционог времена, температуре и рН вредности. Други параметри квалитета воде, као што је нпр. алкалитет, такође имају утицаја на ефикасност озонизације [1, 2, 4].

Имајући у виду да наведени оксиданси немају довољно велики оксидациони потенцијал да у потпуности разграде цијанотоксине, процеси оксидације се често комбинују са процесом адсорпције на активном угљу, да би се адсорпцијом уклониле материје које су настале у реакцији оксиданаса са цијанотоксинима. Такође, развијају се нови, унапређени оксидациони процеси (advanced oxidation processes - AOPs), који подразумевају комбиновање ових оксидационих средстава са другим, чиме се формирају радикали великог оксидационог потенцијала, најчешће хидроксилни ($\text{OH}^\bullet$), који онда могу да реагују ефикасно са цијанотоксинима [2, 4].

3.3. Унапређени оксидациони процеси

Постоје бројни AOPs јер хидроксилни и други радикали могу настати на различите начине, који се генерално могу поделити на фотохемијске и нефотохемијске. У фотохемијским процесима се примењује UV зрачење или видљива светлост, а нефотохемијски процеси користе другачије методе генерисања радикала [2, 4].

3.3.1. Нефотохемијски процеси

Најзначајнији поступци који се примењују за разградњу цијанотоксина, а не користе зрачење за генерисање радикала, јесу процеси у којима се користе: комбинација озона и водоник-пероксида, Фентонов реагенс и оксидација озоном у базној средини.

У базној средини, са повећањем концентрације OH^- јона, интензивира се разградња озона, при чему настају супероксидни ($\text{O}_2^{\bullet-}$) и хидроксилни радикали. У оваквим условима, оксидација у систему се одвија комбинацијом реакција са озоном и реакција са радикалима, при чему и озон и радикали реагују на сличан начин, нападом на незасићене C=C, ароматичне системе и неутралне аminer.

Трансформација озона и формирање хидроксилних радикала се може убрзати применом водоник-пероксида, што представља основу регохон поступка. Ефикасност оксидације зависи од више фактора, као што су: концентрација цијанотоксина, рН вредност воде, време контакта, доза озона, доза H_2O_2 , однос доза озона и H_2O_2 , али и присуство јона који могу да „хватају“ радикале. При томе, H_2O_2 може бити додат пре озона, после озона или заједно са њим. Постоји велики број истраживања која су потврдила ефикасност AOPs процеса са озоном у процесу оксидације како MC-LR, тако и ATX [1, 2, 4].

Оксидациона способност водоник-пероксида може се знатно повећати применом соли прелазних метала, најчешће гвожђа, чиме се добија тзв. Фентонов реагенс (смеша Fe^{2+} и H_2O_2), који је један од најефикаснијих оксиданаса за цијанотоксине. Каталитичком разградњом H_2O_2 , првенствено у киселој средини, настају хидроксилни и други радикали, који имају снажно оксидационо деловање. Бројна истраживања су показала да је оксидација Фентоновим реагенсом ефикасна само у киселим условима, и то у релативно уском опсегу рН вредности ($\text{pH} = 2 - 4$), што је објашњено тенденцијом Fe^{3+} јона да се при вишим рН вредностима таложи у облику хидроксида или оксихидроксида, што онемогућује регенерацију Fe^{2+} јона. Оваква зависност ефикасности оксидације од рН вредности у знатној мери ограничава примену Фентоновог реагенса, посебно у припреми воде за пиће [2, 4].

3.3.2. Фотохемијски процеси

Употреба УВ зрачења за фоторазградњу загађујућих супстанци у води може се класификовати у три основне групе:

1. Директна фоторазградња (фотолиза), која подразумева директно побуђивање загађујућих супстанци УВ зрачењем, што има ограничену примену, јер мали број сложених једињења као што су цијанотоксини подлеже директној фотолизи.

2. Фотооксидација, у којој УВ зрачење иницира оксидативни процес захваљујући стварању $\text{OH}^\cdot$ радикала при коришћењу H_2O_2 , O_3 и Фентоновог реагенса ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). У случају H_2O_2 , O_3 и комбинације H_2O_2 и O_3 , УВ зрачење убрзава настајање $\text{OH}^\cdot$ радикала, чиме се повећава ефикасност разградње цијанотоксина у односу на нефотохемијске процесе. Применом УВ зрачења на Фентонов реагенс могуће је регенерисати Fe^{2+} јоне фоторедукцијом Fe^{3+} јона, захваљујући чему се наставља циклус радикалских реакција.

3. Фотокаталитичка оксидација (хетерогена фотокатализа), која је базирана на озрачивању катализатора, најчешће полупроводника, чиме се стварају електрон – донорска места (редукциона места) и електрон – акцепторска места (оксидациона места).

Полупроводници који се користе за фотокаталитичку оксидацију цијанотоксина треба да имају одговарајућу ширину забрањене зоне да могу да се активирају УВ зрачењем или чак видљивом светлошћу и да имају одговарајућу позицију валентне зоне тако да настале шупљине имају велики оксидациони потенцијал.

Испитивани су бројни полупроводници за фотокаталитичку разградњу цијанотоксина, пре свега MC-LR. Један од фотокатализатора који се највише примењује је TiO_2 , захваљујући хемијској и фотохемијској стабилности, от-

порности на корозију и одговарајућој позицији зона. Показано је да се разградња заснива доминантно на разградњи Ада аминокиселине и цикличне структуре у MC-LR, који су најподложнији дејству хидроксилних радикала и других реактивних врста које настају активирањем фотокатализатора. Бројна истраживања су посвећена унапређењу фотокаталитичке ефикасности TiO_2 у циљу проширења прага апсорпције и смањења брзине рекомбинације допирањем и формирањем хетероспојева са другим полупроводницима и наночестицама метала. Поред TiO_2 , примењивани су и бројни други полупроводници, самостално или у комбинацији, као нпр. BiOBr , Bi_2WO_6 , Ag-TiO_2 , $\text{AgBr/Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$, $\text{Ag/Ag}_2\text{O-BiVO}_4$, који су показали велики потенцијал за уклањање цијанотоксина из воде [1, 2, 4].

4. Закључак

Цијанотоксини представљају све већи проблем за водоснабдевање због све већег загађивања природних вода нутријентима и климатских промена, што погодује развоју цијанобактерија. Постојећи системи за припрему воде за пиће омогућавају уклањање цијанобактерија, али нису довољно ефикасни за уклањање растворених цијанотоксина. Оксидациона средства која се примењују у конвенционалним постројењима за припрему воде за пиће, хлор и озон, не обезбеђују потпуну разградњу цијанотоксина, па се унапређени оксидациони процеси развијају да би се повећао оксидациони потенцијал и омогућила минерализација цијанотоксина. Највећи потенцијал имају процеси у којима се примењује UV или видљиво зрачење, као што је фотокаталитичка оксидација коришћењем полупроводника као фотокатализатора.

5. Литература

- [1] Zhan M, Hong Y, Recent advances in technologies for removal of microcystins in water: a review, *Curr. Pollut. Rep*, 8, 113–127, 2022.
- [2] Kulabhusan P. K, Campbell K, Physico-chemical treatments for the removal of cyanotoxins from drinking water: Current challenges and future trends, *Sci. Total Environ*, 917, 170078, 2024.
- [3] El Bouaidi W, Enaime G, Loudiki M, Yaacoubi A, Douma M, Ounas A, Lübken M, Adsorbents used for microcystin removal from water sources: current knowledge and future prospects, *Processes*, 10, 1235, 2022.
- [4] Yu B, Zhang Y, Wu H, Yan W, Meng Y, Hu C, L. Z, Ding J, Zhang H, Advanced oxidation processes for synchronizing harmful microcystis blooms control with algal metabolites removal: From the laboratory to practical applications, *Sci. Total Environ*, 906, 167650, 2024.