

Prijete li toksini cijanobakterija u vodi za piće ljudskom zdravlju?

Ćurčibašić, Valentina

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:324047>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno - biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Biotehnologija**

Valentina Ćurčibašić
7029/BT

**PRIJETE LI TOKSINI CIJANOBAKTERIJA U VODI ZA
PIĆE LJUDSKOM ZDRAVLJU?**

ZAVRŠNI RAD

Predmet: Tehnologija vode
Mentor: Doc. dr. sc. *Josip Ćurko*

Zagreb, 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Preddiplomski studij Biotehnologija
Zavod za prehrambeno-tehnološko inženjerstvo
Laboratorij za tehnologiju vode

PRIJETE LI TOKSINI CIJANOBakterija U VODI ZA PIĆE LJUDSKOM ZDRAVLJU?

Valentina Ćurčibašić, 7029/BT

Sažetak: Cijanobakterije ili modrozelenne alge su jednostanični prokariotski organizmi koji podnose ekstremne uvjete okoliša pa ih možemo pronaći na raznim staništima, ali najčešće obitavaju u slatkoj vodi. Pri cvjetanju vode odnosno razmnožavanju cijanobakterija troši se kisik, a u trenutku kada kisika nestane dolazi do odumiranja stanica cijanobakterija i oslobodjenja cijanotoksina u okolnu vodu. Cijanotoksini mogu biti opasni za ljudsko zdravlje ako se oslobode u vodu koja se koristi za piće. Najčešći cijanotoksini su mikrocistini, cilindropermopsini, anatoksin i saksitoksini koji mogu izazvati glavobolju, vrtoglavice, temperaturu te neke veće zdravstvene probleme. Da bi se očuvalo ljudsko zdravlje znanstvenici su osmislili metode za uklanjanje cijanotoksina iz vode za ljudsku potrošnju te ih djelimo ih na klasične i napredne metode. Klasične metode su koagulacija i flokulacija, filtracija, adsorpcija i dezinfekcija, a napredne metode su membranski procesi, UV zračenje, ultrazvuk, ozon, UV/H₂O₂ i O₃/ H₂O₂.

Ključne riječi: cijanobakterija, cijanotoksini, obrada vode za piće, toksini cijanobakterija

Rad sadrži: 26 stranice, 15 slika, 3 tablice, 37 literaturni navod

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: doc.dr.sc. Josip Ćurko

Datum obrane: rujna, 2017.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Bachelor thesis

**University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
Undergraduate studies Biotechnology
Department of Food Engineering
Laboratory for Water Technology**

ARE THE TOXINS OF CYANOBACTERIA'S IN DRINKING WATER A THREAT TO HUMAN HEALTH?

Valentina Ćurčibašić, 7029/BT

Abstract: Cyanobacterias or blue-green algae are prokaryotic organisms that can endure extreme environmental conditions, so we can find them in various habitats, but usually they live in freshwater. When blooming in water (cyanobacterial blooming), the amount of oxygen is being reduced, in the moment when there is no more oxygen left, the cyanobacterial cells are starting to die and cyanotoxins are released to the surrounding water. If they are released in drinking water, cyanotoxins can be dangerous for human health. The greatest cyanotoxins that can cause headache, dizziness, fever or some more serious health problems are microcystins, cylindrospermopsin, anatoxin and saxitoxins. To preserve human health, the scientists have designed some methods for eliminating cyanotoxins from the drinking water. We divide them into conventional and advanced methods. Conventional water treatment are coagulation and flocculation, filtration, adsorption and disinfection and advanced water treatment are membrane processes, ultraviolet, ultrasound, ozone, UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂.

Keywords: Cyanobacteria, Cyanotoxins, drinking water treatment

Thesis contains: 26 pages, 15 figures, 3 tables, 37 references

Original in: Croatian

Thesis is in printed and electronic form deposited in the library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Josip Ćurko, PhD

Defence date: September 2017

Sadržaj

UVOD	1
TEORIJSKI DIO	3
CIJANOBAKTERIJE	3
METODE UKLANJANJA CIJANOTOKSINA	7
KLASIČNE METODE	7
Koagulacija i flokulacija.....	7
Filtracija	8
Adsorpcija	10
Adsorpcija aktivnim ugljenom	10
Adsorbensi na bazi željeza.....	11
Dezinfekcija	11
Dezinfekcija klorom.....	12
Dezinfekcija klorovim dioksidom.....	13
Dezinfekcija kloraminom	14
Dezinfekcija kalijev permanganatom.....	14
NAPREDNE METODE	14
Membranski procesi.....	14
UV zračenje	18
Ozon	19
Ultrazvuk.....	20
UV/H ₂ O ₂ i O ₃ /H ₂ O ₂	22
ZAKLJUČAK	23
POPIS LITERATURE	24

UVOD

Voda za piće važan je ekoloski resurs i ima iznimnu važnost za razvoj ljudskog društva. Više od petine stanovništva nema pristup zdravstveno ispravnoj vodi za piće, a taj problem još više otežava i onečišćenje vode kao što su na primjer cijanotoksini iz cijanobakterija. Kako bi se smanjilo onečišćenje, a povećala dostupnost vode za piće razvijene su mnoge metode pročišćavanja vode odnosno za uklanjanje cijanotoksina iz vode za ljudsku potrošnju. Vodu za piće dijelimo na vodu za piće iz javnih vodoopskrbnih sustava, prirodnu mineralnu vodu, izvorsku vodu i stolnu vodu.

Cijanobakterije su prokariotski organizmi, nazvani još modrozeleni alge, koji su pomogli u stvaranju života na planeti Zemlji, a sada postaju problem za zdravlje ljudi i okoliša. Cijanobakterije imaju sposobnost pretvaranja atmosferskog N_2 u NH_3 jer je atmosferski dušik inertan odnosno ne možemo ga koristiti u biosintezi proteina i nukleinskih kiselina zbog jake trostruke veze između dva atoma dušika pa ga je potrebno pretvoriti u NH_3 pri čemu dolazi do oslobađanja dušika koji onda može sudjelovati u biosintezi proteina i nukleinskih kiselina. Također, cijanobakterije su prvi fotoautotrofni organizmi te su time omogućile atmosferu bogatu kisikom jer su prije 2,5 milijarde godina počele fotosintezom ispušati kisik u atmosferu, ali danas je sve više izraženija njihova „negativna“ aktivnost tj. poznate su kao moćni proizvođači cijanotoksina. Cijanotoksini su sekundarni metaboliti više od 40 različitih vrsta cijanobakterija. Cijanotoksini koji imaju najveći negativni utjecaj na zdravlje ljudi, a mogu se naći u vodi za piće su (He i sur., 2016): mikrocistini, cilindrospermopsini, anatoxini i saksitoksini. Jedna stanica cijanobakterije najčešće sadrži 0,2 pg toksina (Fitzgerald i sur., 1999).

Uklanjanje cijanotoksina iz vode za piće provodi se fizičkim metodama uklanjanja te kemijskom i biološkom inaktivacijom (Westrick i sur., 2010), a sve ove metode još možemo podijeliti na klasične i napredne metode (Svrcek i Smith, 2004). Podjela i opis tretmana vode za dobivanje vode za ljudsku potrošnju na klasične i napredne metode bit će opisane u ovom radu. Klasične metode su koagulacija i flokulacija, filtracija, adsorpcija i dezinfekcija, a napredne metode su membranski procesi, UV zračenje, ozon, ultrazvuk, UV/ H_2O_2 i O_3/H_2O_2 .

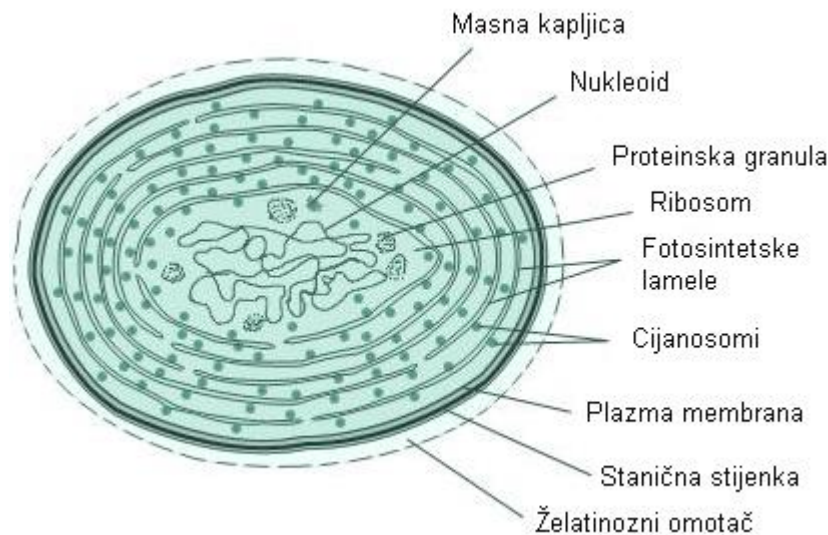
Pri odabiru metode uklanjanja cijanotoksina važan faktor je pozicija samog cijanotoksina odnosno nalazili se on unutar stanice nakon sinteze (unutarstanični) ili se

oslobodio iz stanice u okolnu vodu za vrijeme razgradnje cijanobakterije (izvanstanični). Koncentracija unutarstaničnih toksina najviša je u kasnom logaritamskom rastu te općenito toksini pokazuju pozitivnu korelaciju s biomasom cijanobakterija.

TEORIJSKI DIO

CIJANOBAKTERIJE

Cijanobakterije možemo pronaći svugdje, rastu pri visokim temperaturama i na područjima visokog saliniteta, ali i prvi vrlo niskim temperaturama kao što su područja Aljaske i Himalaje koje su prekrivene ledom (Takeuchi, 2001; Takeuchi i sur., 2001). Najčešće obitavaju u vodama neutralnog ili lagano lužnatog pH. Njihova veličina varira od 3 do 10 μm te mogu rasti kao pojedinačne ovalne stanice (slika 1) ili stvarati nepravilne kolonije. Njihovo vrijeme udvostručenja kreće se od 21 sat do 14,7 dana, a pri cvjetanju u optimalnim uvjetima potrebno im je 2 dana da se udvostruči njihova koncentracija.



Slika 1. Cijanobakterija (Anonimus 1, 2015)

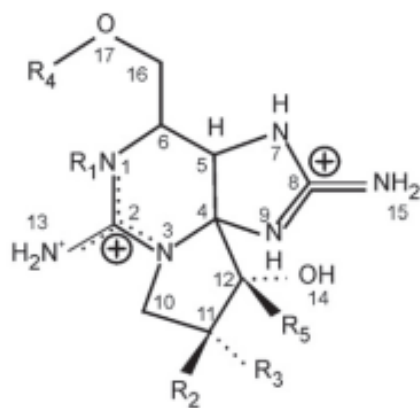
Cijanobakterije se nalaze u mnogim vodenim ekosustavima u kojima dolazi do njihovog rasta i to se naziva cvjetanje cijanobakterija (slika 2). Pri cvjetanju cijanobakterije troše kisik, a kada kisika nestane cijanobakterije počinju odumirati i time otpuštaju cijanotoksine u vodu u kojoj se nalaze. U vodama u kojima dolazi do cvjetanja koncentracija cijanobakterija je barem 250 000 stanica/mL (Lahti i sur., 1997). Cvjetanje, koje izaziva jedan ili više specifičnih sojeva, ima negativan utjecaj na okoliš jer smanjuje stabilnost ekosustava i povećava proizvodnju cijanotoksina. Treba napomenuti da nisu sve cijanobakterije toksične

odnosno 50% poznatih cijanobakterija proizvodi toksične metabolite (Codd, 1995). Cijanotoksin mikrocistin (slika 6) proizvode cijanobakterije iz rodova: *Microcystis*, *Anabaena*, *Planktothrix*, *Nostoc* i *Anabaenopsis*, a cilindropermopsin (slika 4) cijanobakterije iz rodova: *Cylindropermopsis*, *Anabaena*, *Umezakia* i *Aphanizomenon*. Rodovi cijanobakterija *Anabaena*, *Planktothrix* i *Aphanizomenon* proizvode anatoksin (slika 3), te *Lyngbya*, *Cylindropermopsis*, *Anabaena* i *Aphanizomenon* proizvode saksitoksin (slika 5) (Westrick i sur., 2010). U posljednjih nekoliko desetljeća zbog sve veće zagađenosti okoliša došlo je do povećavanja cvjetanja cijanobakterija tj. prisutnost cijanotoksina koji mogu prouzročiti bolesti kod ljudi. Cijanotoksini mogu dospjeti u ljudski organizam putem vode za piće i tako uzrokovati zdravstvene probleme kao što su povraćanje, bolovi u truhu, slabost, iritacija kože, napadaji astme, glavobolja, temperatura, vrtoglavica te veći problemi koji mogu dovesti do smrti kao što je srčani zastoj (Simeunovic i sur., 2013; Chorus i Bartram, 1999; Svirčev i Batlić, 2011). Utjecaj cvjetanja cijanobakterija na kvalitetu vode za ljudsku potrošnju ovisi o opsegu i prirodi samog cvjetanja, klimatskim uvjetima i cijanotoksinu kojeg cijanobakterija sadrži.

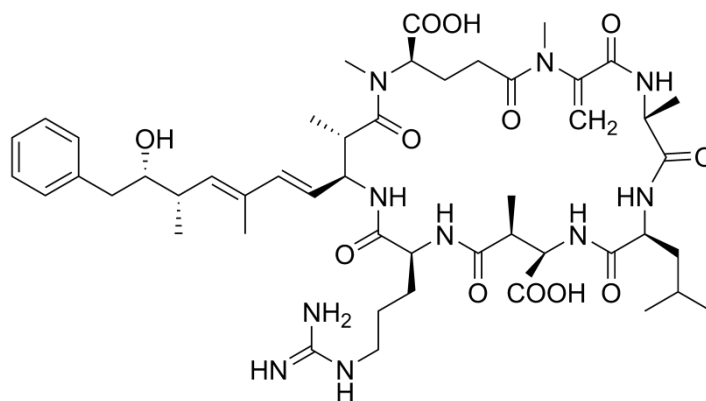


Slika 2. Cvjetanje jezera uzrokovano cijanobakterijama (Anonimus 2, 2014)

Cijanotoksini se ispuštaju u okolnu vodu za vrijeme cvjetanja cijanobakterija te njihovog odumiranja i lize stanica. Povoljni uvjeti koji dovode do rasta cijanobakterija



Slika 5. Saksitoksin (Pantelić i sur., 2013)



Slika 6. Mikrocistin (Pantelić i sur., 2013)

METODE UKLANJANJA CIJANOTOKSINA

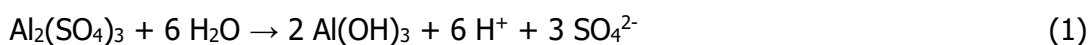
KLASIČNE METODE

Koagulacija i flokulacija

Koagulacija i flokulacija su procesi koji se koriste u obradi vode za uklanjanje koloidnih čestica (glina, mulj, mikroorganizmi i velike organske molekule) kada je njihova priroda taloženja premala da bi se osiguralo efikasno bistrenje, a to čine tako što ih povezuju u veće aglomerate ili flokule koje se dalje uklanjaju sedimentacijom ili flotacijom te na kraju filtracijom. Treba poznavati razliku između koagulacije i flokulacije. Koagulacije je proces u kojem dolazi do neutralizacije zeta potencijala koje se postiže dodavanjem viševalentnih kationa uz snažno miješanje kako bi se kationi ravnomjerno rasporedili u suspenziji prije procesa flokulacije. Zeta potencijal je elektrostatski potencijal koji nastaje između koloidne čestice okružene pozitivnim ionima iz vode i otopine koja je okružuje. Kemijska sredstva koja se dodaju u koagulacijskom procesu su anorganske soli aluminija i željeza čije se doze određuju eksperimentalno odnosno JAR testom u laboratoriju (Svrcek i Smith, 2004). Aluminijeve i željezove soli koje se najčešće primjenjuju kao anorganski flokulanti rade na principu da nakon njihove hidrolize u vodi neutraliziraju naboj koloidne čestice. Neutralizacijom omogućava se taloženje čestica i stvaranje taloga aluminijeva i željezova hidroksida.

Flokulacija je povezivanje neutralnih koloidnih čestica u flokule tj. veće nakupine koje se talože uz pomoć sintetskih polielektrolita i prirodnih sredstva za flokulaciju. Prirodna sredstva za flokulaciju su najčešće proteinskog karaktera, a to su albumini, ekstrakti morskih algi i kaktusa, želatina te tvari lanenog sjemena. Osim mogućnosti neutralizacije naboja koagulant moraju moći stvoriti i talog, koji kada se radi sa solima željeza i aluminija nastaje voluminozni talog koji djeluje kao flokulant.

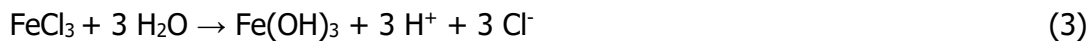
Kao aluminijeva sol najčešće se koristi aluminijev sulfat. On u vodi hidrolizira te nastaje Al^{3+} koji prvo neutralizira naboj čestice koja se kasnije taloži skupa s talogom aluminijeva hidroksida. Reakcija hidrolize aluminijeva sulfata:



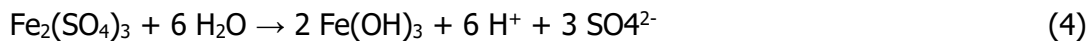
Druga aluminijeva sol koja se rjeđe upotrebljava je natrijev aluminat koja se također hidrolizira u vodi:



Od željezovih soli koriste se željezov (III) klorid i željezov (III) sulfat. Dodavanjem FeCl_3 u vodu nastaju ioni željeza koji se vežu na negativno nabijene koloidne čestice koje se povezuju u flokule i talože. Hidroliza željezova (III) klorida:



Dodavanjem željezova (III) sulfata u vodu također dolazi do hidrolize:



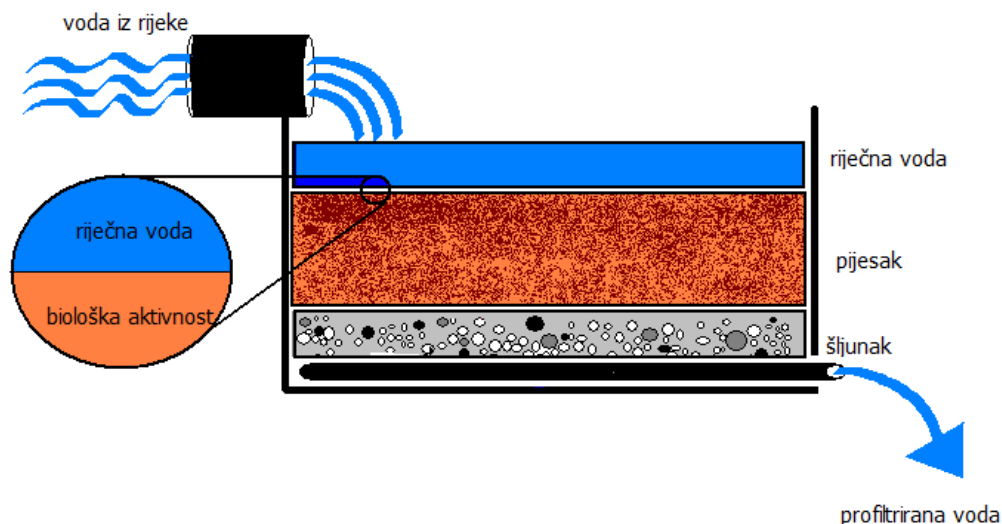
Procesi koagulacije i flokulacije su učinkoviti u uklanjanju cijanobakterija iz vode, ali ako je potrebno ukloniti otopljene odnosno izvanstanične cijanotoksine onda ova metoda neće biti učinkovita. Izvanstanični cijanotoksini mogu se pojaviti nakon lize stanice cijanobakterije što prouzročava veliki problem pri korištenju ove metode. Uspješnot uklanjanja unutarstaničnog mikrocistina koagulacijom je oko 90% (Xagorarakis, 2007). Neki radovi su se bavili uklanjanjem otopljenih cijanotoksina koagulacijom i flokulacijom i uspješnost je bila od 0% do 39% (Lambert i sur., 1996). Možemo zaključiti da koagulaciju i flokulaciju nećemo koristiti ako želimo ukloniti otopljenje cijanotoksine.

Filtracija

Filtracija vode na pješčanim filtrima je metoda u kojoj dolazi do uklanjanja suspendiranih čestica kao što su mulj, mikroorganizmi te flokule nastale procesom flokulacije iz vode prolaskom kroz porozni materijal što omogućuje razlika tlakova iznad i ispod filtarskog sredstva. Najčešće se upotrebljava silikatni pijesak različitih granulacija, a može se upotrebljavati i šljunak ili antracit. Filtraciju kao metodu za uklanjanje cijanobakterija možemo koristiti zasebno ili u kombinaciji s flokulacijom gdje uklanjamo nastale flokule. Zadatak filtracije u obradi vode za piće je zadržati grubo dispergirane tvari i flokule nastale nakon procesa flokulacije.

Filtraciju djelimo na sporu i brzu filtraciju kroz pješčane filtre. Spora je nešto starija tehnika pa se u novije doba sve više upotrebljavaju brzi pješčani filtri pri obradi vode nakon procesa flokulacije. Razlog sve veće upotrebe brzih filtera su veće brzine filtracije, mogućnost pranja filtracijskog sloja i veća sposobnost zadržavanja filtriranog taloga. U procesu uklanjanja cijanobakterija i cijanotoksina ipak se više upotrebljava spori pješčani filter radi drugačijeg načina rada i uklanjanja nepoželjnih tvari.

Brza pješčana filtracija nije povoljna u uklanjanju cijanobakterija i izvanstaničnih toksina za razliku od sporih pješčanih filtra koji dobro uklanjaju cijanobakterije i otopljenje cijanotoksine (Chorus i Bartram, 1999). Spori pješčani filter tijekom svoga rada na svojoj površini filtarskog sredstva razvija biofilm (slika 7) koji sudjeluje u porčišćavanju vode i omogućuje biorazgradnju kataliziranu enzimima. Biorazgradnja dobro uklanja mikrocistine, cilindropermopsine (Hendricks, 1991) te kompletno uklanja mikrocistine (Ho i sur., 2011). Uspješnost uklanjanja mikrocistina je između 86% i 90% (Pantelić i sur., 2013; Svrcek i Smith, 2004) dok se stanice cijanobakterija uklanjaju s uspješnošću od 99%. Tehnološki problem pri svakoj filtraciji, a tako i kod filtracija kroz pješčane filtre je začepljivanje filtera stanicama cijanobakterija što može dovesti do njihove lize i oslobodjenja unutarstaničnih cijanotoksina u filtriranu vodu.



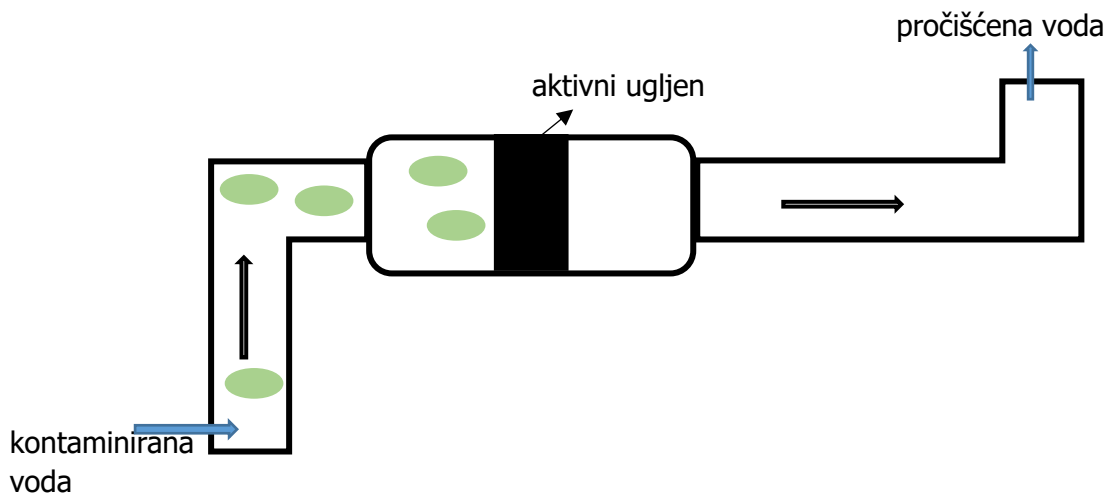
Slika 7. Shema sporog pješčanog filtra s biofilmom (Anonimus 3, 2013)

Adsorpcija

Adsorpcija je nakupljanje neke tvari na graničnoj površini dvije faze. Adsorbens je čvrsta tvar na kojoj dolazi do adsorpcije i kod pročišćavanja cijanotoksina kao adsorbens upotrebljava se aktivni ugljen (slika 8) i adsorbensi na bazi oksida željeza koji uklanjanju izvanstranične cijanotoksine.

Adsorpcija aktivnim ugljenom

Tijekom kondicioniranja vode za ljudsku potrošnju koriste se dvije vrste aktivnog ugljena, a to su aktivni ugljen u prahu i granulirani aktivni ugljen (Westrick i sur., 2010). Aktivni ugljen koristi se zbog svoje poroznosti odnosno velike specifične površine koja osigurava adsorpcijaska mjesta za uklanjanje organskih nečistoća (Crittenden i sur., 2005). Negativna strana aktivnog ugljena je njegovo trošenje pa se često mora mijenjati što povećava troškove procesa. Ono što omogućuje uklanjanje cijanotoksina su elektrostatske i hidrofobne interakcije između aktivnog ugljena i cijanotoksina (Cook i sur., 2002). Elektrostatske interakcije nastaju između ionskih funkcionalnih grupa cijanotoksina i nabijenih funkcionalnih skupina na aktivnom ugljenu, a hidrofobne interakcije čine van der Waalsove sile koje nastaju između molekule cijanotoksina i nepolarne površine aktivnog ugljena. S obzirom na veličinu pora aktivni ugljen dijeli se na mikro-, mezo- i makropore. Mezoporni (veličina pora 2-50 nm) aktivni ugljen je uspješniji u uklanjanju mikrocistina od mikro- i makropora zbog same veličine mikrocistina koja iznosi 1-3 nm, dok je kod uklanjanja saksitoksina učinkovitiji aktivni ugljen s mikroporama (veličina pora manja od 2 nm) (Svrcek i Smith, 2004) što nam ukazuje da pri odabiru veličina pora moramo imati na umu koji cijanotoksin iz vode želimo ukloniti. Praškasti aktivni ugljen (PAU) se dodaje u vodu u određenim vremenskim razmacima u obliku praška ili guste otopine, a granulirani aktivni ugljen (GAU) se koristi u kontinuiranim cijevnim reaktorima (Svrcek i Smith, 2004). Češće se upotrebljava GAU jer on se nalazi u stupcima koji omogućavaju veći adsorpcijski kapacitet i bolju kontrolu procesa. Upotrebljavajući GAU ukloni se 95% mikrocistina i anatoksina, a upotrebljavajući PAU ukloni se 85% mikrocistina i 98% anatoksina (Xagorarakis, 2007; Alvarez i sur., 2010).



Slika 8. Shema adsorpcije cijanotoksina na aktivnom ugljenu

Adsorbensi na bazi željeza

Najčešće se koriste željezovi oksidi te samo željezo. Kao i kod adsorpcije na aktivnom ugljenu adsorpciju omogućuju elektrostatske i hidrofobne interakcije. Kiseli pH i visoka ionska jakost povećavaju adsorpciju jer smanjuju elektrostatska odbijanja (Gao i sur., 2012). Pozitivno nabijene nanočestice željeza dobro privlače negativno nabijene stanice. Utvrđeno je da liza stanica željezom ne rezultira otpuštanjem cijanotoksina, a mogući razlog tome je što se otpušteni cijanotoksini adsorbiraju što ovoj metodi daje veliku prednost. Ipak, interakcije između adsorbensa na bazi željeza su manje od onih između aktivnog ugljena.

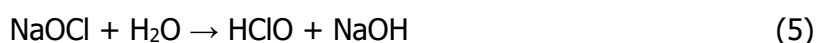
Dezinfekcija

Dezinfekcija vode podrazumijeva inaktivaciju bakterija, virusa i protozoa. Cilj svake metode je proizvesti vodu za ljudsku potrošnju uz minimalno opuštanje toksina iz cijanobakterija za vrijeme njihovog uklanjanja. Zato se kod procesa dezinfekcije mora paziti da pri odabiru sredstva za dezinfekciju odabere takvo sredstvo koje prilikom oksidacije inaktivira cijanobakteriju i uništi cijanotoksine. Učinkovitost metode ovisi o oksidansu koji se

koristi. Oksidansi koji se najčešće upotrebljavaju su: slobodni klor, klorov dioksid, kloramin i kalijev permanganat. U skupinu oksidansa spada i ozon, ali on spada u skupinu naprednih metoda.

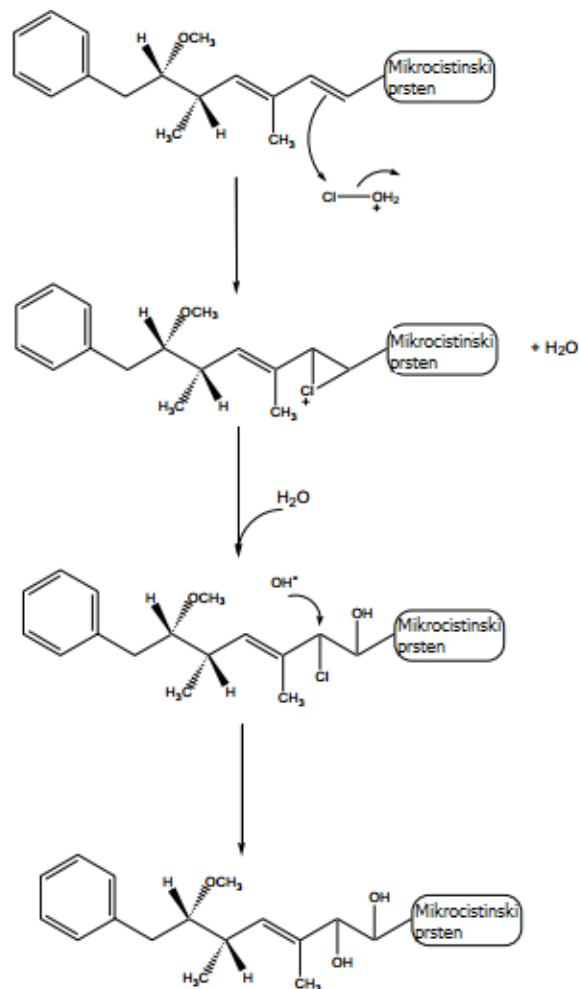
Dezinfekcija klorom

Klor se može dodavati kao plin (Cl_2) ili kao sredstva na bazi klora, natrijev hipoklorit (NaClO), kalcijev hipoklorit ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$), klorov dioksid (ClO_2) i kloramini (NH_2Cl , NHCl_2). Studije su dokazale da dezinfekcija klorom nije previše učinkovita za uništavanje cijanotoksina, ali to se može promijeniti ako znamo kako poboljšati metodu odnosno faktore koji utječu na učinkovitost, a to su: pH, vrijeme i oblik dodanog klora. Za primjer možemo uzeti utjecaj klora na mikrocistin i cilindrospermopsin. Klor će uništiti mikrocistin nakon 30 minuta ako je pH manji od 8 (slika 9), a koncentracija rezidualnog klora veća od $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Rezidualni klor predstavlja aktivni klor tj. koncentraciju hipokloritne kiseline izražene u mg L^{-1} koja je zaostala u vodi nakon reakcije aktivnog klora s tvarima otopljenim u vodi. Cilindrospermopsin će biti uništen ako se doda 4 mg L^{-1} klora pri pH od 7,2 do 7,4. Također, možemo koristiti hipoklorite i to kalcijev i natrijev. Kalcijev hipoklorit uništiti će pri koncentraciji većoj od 1 mg L^{-1} 95% mikrocistina dok će pri istim uvjetima natrijev hipoklorit uništiti od 40 do 80% toksina (Simeunovic i sur. 2013). Slobodni klor se najčešće dodaje u obliku NaClO koji je neutralni oblik HClO odnosno hipokloritne kiseline iz koje nastaje slobodni radikal kisika koji je odgovoran za dezinfekciju vode.



Stupanj disocijacije hipokloritne kiseline ovisi o pH-vrijednosti vode što objašnjava činjenicu da je uništavanje cijanotoksina bolje pri nižim pH-vrijednostima jer je stupanj disocijacije hipokloritne kiseline manji, a budući da je ono veće oksidacijsko sredstvo od ClO^- iona dezinfekcija klorom biti će učinkovitija pri nižim pH vrijednostima. Konstanta disocijacije hipokloritne kiseline odnosno pK_a iznosi 7,53. Tako je inaktivacija cilindrospermopsina viša pri pH 6, a niža pri pH 9 (Pantelić i sur., 2013).

HClO uništava cijanobakteriju u tri koraka. Prvi korak koji slijedi trenutno nakon dodatka klora je penetracija HClO kroz staničnu stijenku i membranu stanice. Drugi korak je uništavanje unutarstaničnog sadržaja te posljednji korak koji se naziva citoklasis je korak u kojem dolazi do mehaničkog uništavanja stanične stijenke i membrane. Problem koji nastaje pri uništavanju stanice je mogućnost oslobodjenja cijanotoksina u okolnu vodu pa se zbog toga oksidacija slobodnim klorom kao metoda za uklanjanje cijanotoksina odnosno cijanobakterija nije sigurna metoda.



Slika 9. Shema uklanjanja mikrocistina klorom (Svrček i Smith, 2004)

Dezinfekcija klorovim dioksidom

Dezinfekcija klorovim dioksidom nije učinkovita pri uništavanju anatoksin, mikrocistina, cilindrospresmopsina (Westrick i sur., 2010). i saksitoksina (Pantelić i sur., 2013),

ali je učinkovita pri razaranju stanice tj. dolazi do uništavanja stanične stjenke i membrane te inaktivacije fotosinteze. Kod dezinfekcije s ClO_2 može doći do otpuštanja cijanotoksina u vodu pri razaranju stanice.

Dezinfekcija kloraminom

Kloramin se koristi kao sredstvo za dezinfekciju na bazi klora koje je najmanje učinkovito za inaktivaciju sojeva cijanobakterija, ali je zato za razliku od klora i klorova dioksida najstabilnije sredstvo jer dolazi najmanje u kontakt sa sastojcima vode. Zato je rezidualni kloramin dugotrajniji od ostalih oksidansa. Kao i klorovo dioksid, kloramin nije učinkovit u uništavanju anatoksina, mikrocistina, cilindropermopsina i saksitoksina.

Dezinfekcija kalijevim permanganatom

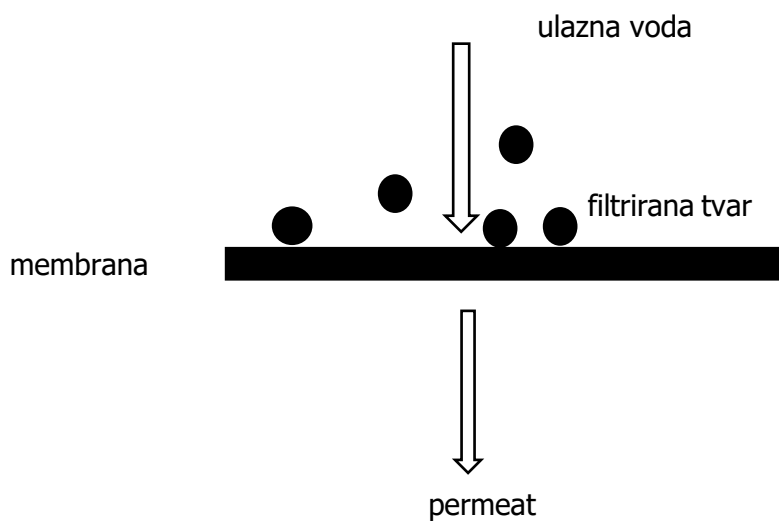
Kalijev permanganat je oksidacijsko sredstvo koje može uspješno inaktivirati cijanobakteriju. Doza koje je potreba da bi došlo do narušavanja strukture stranice je 5-10 mg/L (Fan i sur. 2013b). Permanganat može uništiti anatoksin i mikrocistin, a manje je učinkovit na cilindropermopsinu dok je neučinkovit pri uništenju saksitoksina. Zbog svoje obojanosti kalijev permanganat ima limitirajuću upotrebu u metodama obrade vode za piće. Dezinfekciju kalijevim permanganatom možemo koristiti u kombinaciji s flokulacijom jer poboljšava sam proces flokulacije (He i sur., 2016).

NAPREDNE METODE

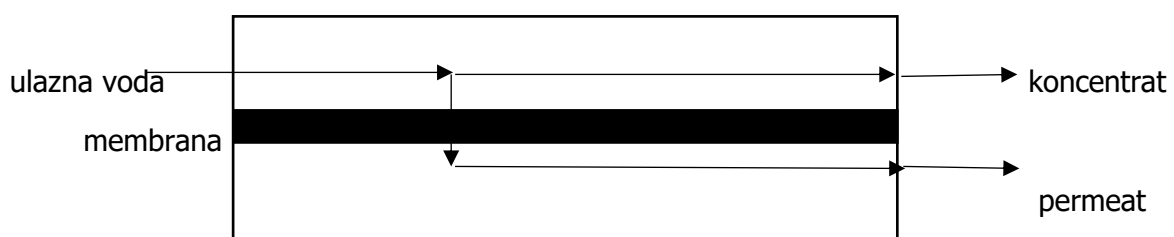
Membranski procesi

To su procesi za pročišćavanje voda koje koriste polupropusnu membranu koja ima sposobnost selektivnog propuštanja čestica. Do odvajanja čestica dolazi zbog njihovih razlika u veličini, obliku i kemijskoj strukturi. Postoje dva načina filtracije: klasična filtracija i tangencijala filtracija. Kod klasične filtracije voda na membranu dolazi pod pravim kutom (slika 10), prolazi kroz nju, a na površini membrane se stvara filtracijski kolač koji sadrži čestice koje

nisu prošle kroz membranu. Kod tangencijalne filtracije voda ulazi u membranski sustav usporedno s membranom te se na taj način sprječava nastajanje filtracijskog kolača. Dio vode koji prođe kroz membranu naziva se permeat, a dio vode koji se ne filtrira naziva se koncentrat i on sadrži čestice koje nisu prošle kroz pore membrane (slika 11). Membransku separaciju omogućava pokretačka sila koja nastaje zbog razlike tlakova između dvije strane membrane i naziva se transmembranski tlak.



Slika 10. Klasična filtracija



Slika 11. Tangencijalna filtracija

Membranske procese možemo podijeliti na mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO). Ti procesi se međusobno razlikuju po veličini pora membrane, radnim tlakovima te česticama koje uklanjaju (tablica 1.).

Tablica 1. Razlika membranskih procesa

Proces	Veličina pora (nm)	Tlak (bar)
MF	> 100	0,1 - 2
UF	5 – 100	1 - 5
NF	1 – 5	5 - 20
RO	< 1	10 - 100

Membranski procesi se koriste za pročišćavanje vode kontaminirane stanicama cijanobakterija tj. unutarstaničnih cijanotoksina dok kod izvanstaničnih cijanotoksina nisu toliko učinkoviti (Pantelić i sur., 2013). Kao i kod drugih metoda gdje se uklanjanju stanice cijanobakterija može doći do lize stanice i otpuštanja toksina u okolnu vodu, ali unatoč tom nedostatku membranski procesi su ipak sve češći izbor u pročišćavanju voda za piće. Nanofiltracija i reverzna osmoza se češće upotrebljavaju u uklanjanju cijanotoksina jer se cijanotoksini u većini slučajeva veći od pora membrana. Nanofiltracija se koristi za uklanjanje mikrocistina i manjih anoksina (He i sur., 2016). Ultrafiltracija i mikrofiltracija se više upotrebljava za uklanjanje stanica cijanobakterija. Ultrafiltracija uklanja 98% stanica cijanobakterija, ali tu su više zaslužne interakcije između membrane i cijanobakterije (adsorpcija toksina na hidrofobnim površinama membrana) nego veličine pora (He i sur., 2016).

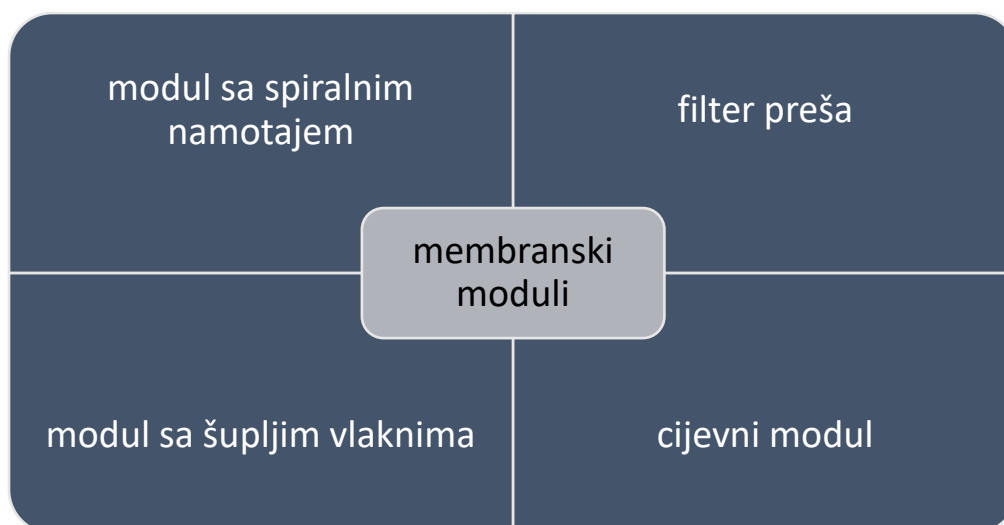
Membrane mogu biti izrađene od organskih polimera i anorganskih materijala. Najčešći anorganski materijali su keramika, staklo i metal, a organski polimeri za izradu membrana koji se koriste u puno većem broju prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Polimerni materijali i pripadajući proces

Polimer	Proces
polikarbonat	MF
poliviniliden – fluorid	MF, UF
polipropilen	MF
poliamid	MF, UF, NF, RO
celulozni esteri	MF, UF, NF, RO
polisulfon	MF, UF, RO
politetraflouroetilen	MF
poliakrilonitril	UF

MEMBRANSKI MODULI

Membranski moduli sastoje se od membrane, kućišta, nosača membrane i sustava za dovod i odvod permeata i koncentrata. Membranski moduli s obzirom na izvedbu mogu se podijeliti u više vrsta kao što pokazuje slika 12.



Slika 12. Vrste membranskih modula

UV zračenje

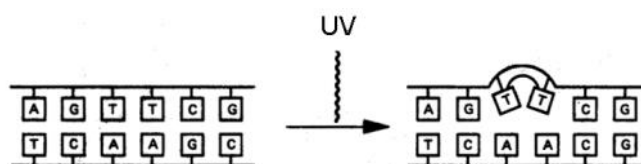
Kada se stanica osvjetli sa svjetlošću niske valne duljine koja pripada u UV spektar dolazi do absorpcije UV zračenja koja kida jednu ili više molekulskih veza bez dodatka kemikalija i time inaktivira razne patogene mikroorganizme uključujući i cijanobakterije u vodi za ljudsku potrošnju. Najčešće se koriste UV lampe niskog i srednjeg pritiska valne duljine 200 do 300 nm odnosno UV-B i UV-C (tablica 3). UV svjetlost dovodi do uništenja stanice cijanobakterije tako što dovodi do razaranja DNA molekule i mutacija gena za ekspresiju cijanotoksina. U DNA molekuli se stvaraju dimeri timina (slika 13) koji zaustavljaju replikaciju cijanobakterije.

Tablica 3. Podjela UV svjetlosti

UV	valna duljina (nm)
UV-A	315-400
UV-B	280-315
UV-C	100-280

Pri obradi vode pomoću UV zraka bitno je poznavati dozu zračenja odnosno umnožak snage zračenja UV lampe i vremena ozračivanja po jedinici ozračene površine koja se izražava u mJ cm^{-2} . Mikrocistine, anatoksine i cilindrospermopsine možemo fotolitički uništiti dozama od 1530 mJ cm^{-2} do 20000 mJ cm^{-2} (Tsuji i sur. 1995; Chorus i Bartram, 1999; Senogles i sur., 2000). Zbog smanjenja ozonskog sloja u atmosferi na Zemljinu površinu prolazi sve više UV zračenja pa u uništenju cijanobakterija pomažu i Sunčeve zrake. Voda koja se obrađuje ultraljubičastim zrakama mora biti potpuno bistra kako bi zrake imale bolji prodor.

Nedostatak ove metode je nepostojanje pokazatelja uspješnosti uklanjanja cijanobakterija i reziduala koji bi spriječio naknadnu kontaminaciju vode za piće pa se mora dodavati klor.



Slika 13. Nastajanje dimera timina u molekuli DNA djelovanjem UV zračenja (Anonimus 4, 2012)

Ozon

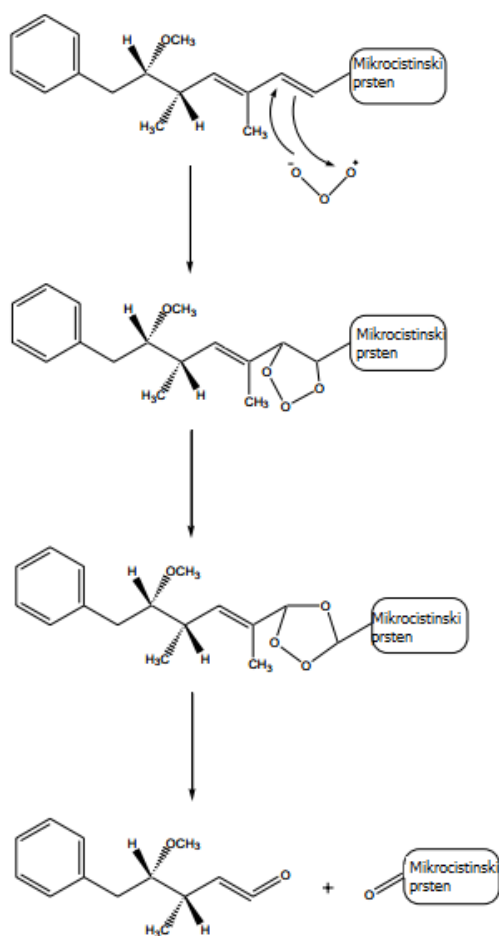
Ozon je nestabilni plin visokog oksidacijskog potencijala koji uspješno uklanja cijanobakterije. Oksidacija ozonom može se provesti na dva načina, direktna oksidacija otopljenih tvari molekulom ozona O_3 ili indirektna oksidacija hidroksilnim radikalom ($\bullet OH$) koji nastaje raspadom ozona. Ozon reagira s alkenkim grupama, aromatskih i aminskim funkcionalnim grupama dok hidroksilni radikal nasumično napada C-H veze u organskim molekulama kao što su i cijanotoksini (Von Gunten i Hoigne, 1994).

Ozon nastaje pomoću električne energije iz suhog zraka ili kisika izlaganjem naponu od 3000 do 20000 V i 600 do 1200 Hz između dvije elektrode pri čemu dolazi do ionizacije molekula kisika. Pri tome nastaje slobodni radikal kisika koji u kombinaciji s molekulom kisika daje ozon.



Ova metoda je učinkovita u uništavanju i unutarstaničnih i izvanstaničnih cijanotoksina (Ho, 2004; Rositano i Nicholson, 1994). Samo uništavanje ovisi o pH vrijednosti vode koje se obrađuje, npr. ispod pH 7 uništavanje mikrocistina je učinkovito, ali ako se pH digne iznad 7 oksidacija neće biti zadovoljavajuća za uklanjanje cijanotoksina (Alvarez i sur., 2010). Pri uklanjanju anatoksina pH mora biti između 7 i 10, a za cilindrospermopsin između 4 i 10. Uklanjanje izvanstaničnog mikrocistina je potpuno (slika 14), a učinkovitost uklanjanja anatoksina je 92% (Xagorarakis, 2007). Ozon je također učinkovit u uklanjanju saksitoksina i cilindrospermopsina (Chorus i Bartram, 1999).

Pri korištenju ozona kao oksidacijskog sredstva bitno je odrediti takvu koncentraciju ozona da koncentracija rezidualnog ozona bude $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ najmanje 4 do 5 minuta, na primjer u vodi za piće gdje je koncentracija cijanobakterija 7×10^5 stanica po mililitru nakon 5 minuta više nema rezidualnog ozona, a koncentracija ozona na početku je bila 6 mg L^{-1} (Fan i sur., 2013b).

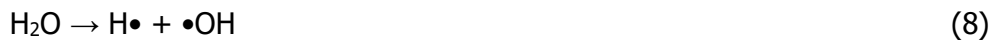


Slika 14. Shema uništenja mikrocistina ozonom (Svrček i Smith, 2004)

Ultrazvuk

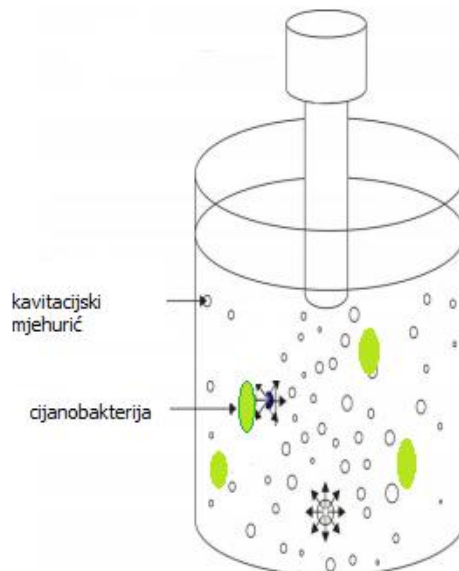
Još jedna uspješna metoda uklanjanja cijanotoksina su ultrazvučni valovi. U vodi ultrazvuk stvara oscilacije u frekvenciji zvuka preko 20000 Hz što dovodi do stvaranja kavitacijskih mjehurića oko cijanobakterija (slika 15) te ih tako izolira od okoline i stvara oko njega lokalni pritisak koji iznosi oko desetak tisuća bara. Kavitacija je formiranje mjehurića plina u vodi koji nastaje kada energija ultrazvuka nije dovoljna da bi se zadržala plinska faza te u mjehuriću dolazi do brze kondenzacije. Nastale kondenzirane molekule sudaraju se velikom brzinom te posljedično nastaju šok valovi koji uzrokuju visoke temperature do 500 K i tlakove do 10000 bar. Uništavanje organskog materijala u kavitacijskom mjehuriću provodi se

termolizom ili hidroksilacijom (He i sur., 2016). U kavitacijskom mjehuriću dolazi do raspada vode na vodikov atom i hidroksilni radikal:



Uništavanje cijanobakterija provodi se njihovim mehaničkim razaranjem odnosno dolazi do lize stanica, inaktivacije stanica, inhibicije fotosinteze te stvaranja pora na staničnoj stijenci što dovodi do nekontroliranog ulaska i izlaska tvari (Suslick i Price, 1999; Wu i Nyborg, 2008; Ahn i sur., 2003; Lee i sur., 2001), a to omogućuje nastali hidroksilni radikal koji cijepa C-H veze. Uništavanje cijanotoksina ultrazvukom naziva se sonoliza.

Malo radova je provedeno vezano za ispitivanje ultrazvuka u uništavanju cijanotoksina, ali utvrđeno je da su uspješni u uklanjanju mikrocistina u kiselom mediju i na frekvenciji od 640 kHz (Hudder i sur., 2007; Song i sur., 2005, 2006), dok je u drugim radovima ultrazvuk bio neučinkovit (Lurling i Tolman, 2014a,b). Možemo zaključiti da će ultrazvuk biti uspješan u uklanjanju toksičnosti koja je povezana s mikrocistinima, ali i kod ove metode mora se paziti da ne dođe do otpuštanja cijanotoksina pri lizi cijanobakterije.



Slika 15. Shema djelovanja ultrazvuka na cijanobakteriju

UV/H₂O₂ i O₃/H₂O₂

Korištenje samog vodikovog peroksida u obradi vode je neučinkovito. Ako vodu za piće obrađujemo s 20 mg L⁻¹ otopine vodikova peroksida ukloniti ćemo samo 17% mikrocistina nakon 60 minuta (Rositano i Nicholson, 1994). Način na koji možemo poboljšati djelovanje vodikova peroksida je u kombinaciji s ultraljubičastim zračenjem. UV svjetlost disocira molekulu vodikova peroksida na dva visoko reaktivna hidroksilna radikala koji onda reagiraju s cijanotoksinima i uništavaju ih:



Provođenjem metode UV/H₂O₂ uspješnost uklanjanja mikrocistina povećava se na 50% i to unutar 30 minuta (Rositano i Nicholson, 1994).

Učinkovitost vodikova peroksida možemo povećati i u kombinaciji s ozonom gdje dolazi do bržeg raspada ozona i nastajanja hidroksilnih radikala:



Nastali hidroksilni radikal onda nasumično napada C-H veze u organskim molekulama, odnosno cijanotoksinima.

Kao i kod UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ učinkovit je pri uklanjanju mikrocistina. Dodavanjem 0,1 mg L⁻¹ H₂O₂ i 0,2 mg L⁻¹ ozona ukloni 1 mg L⁻¹ mikrocistina u 30 minuta (Svrcek i Smith, 2004). Koncentracije vodikova peroksida i ozona koje se dodaju u obradi vode za ljudsku potrošnju su u mjeru 1:2

ZAKLJUČAK

Možemo zaključiti da toksini cijanobakterija koliko god bili rasprostranjeni i opasni za ljudsko zdravlje ne predstavljaju izravnu ugrozu ljudskom zdravlju prvenstveno jer su u posljednjih nekoliko godina razvijene metode obrade vode kojima je moguće ukloniti cijanotoksine iz vode za ljudsku potrošnju. Među metodama ističu se one napredne jer one s većom uspješnošću uklanjanju i cijanobakterije i cijanotoksine te je manja vjerojatnost da će doći do otpuštanja cijanotoksina u okolnu vodu pri obradi vode. Napredne metode polagano nalaze svoju primjenu u obradi voda za piće čime postaju sve učinkovitije i uspješnije u uklanjanju cijanotoksina iz vode za ljudsku potrošnju. Također, zbog sve većeg razvoja svijesti o opasnosti cijanotoksina u vodi za piće, razvijaju se sustavi za stalno praćenje koncentracija cijanobakterija i cijanotoksina u vodama za piće kako bi se što brže spriječilo cvjetanje, a samim time i toksičnost izazvano cijanotoksinima.

POPIS LITERATURE

Anonimus 1, (2015)

<http://biologijausrednjoj.weebly.com/prvi-be/cijanobakterije-mario-hunjek>

(pristupljeno 6.7.2017.)

Anonimus 2, (2014)

<https://narod.hr/zdravlje/znanstvenici-istrazuju-cijanobakterije-rizike-posljedice-po-okolis-ljudsko-zdravlje>

(pristupljeno 27.7.2017.)

Anonimus 3, (2013)

<http://temp.cityofsalem.net/Departments/PublicWorks/Operations/Water%20Services/Pages/SlowSandFiltration.aspx>

(pristupljeno 25.6.2017.)

Anonimus 4, (2012)

<http://www.genetika.biol.pmf.unizg.hr/pogl14.html>

(pristupljeno 15.7.2017.)

Ahn C.Y., Park M.H., Joung S.H., Kim H.S., Jang K.Y., Oh H.M. (2003) Growth inhibition of cyanobacteria by ultrasonic radiation: laboratory and enclosure studies. *Environ. Sci. Technol.* **37**: 3031 – 3037

Alvarez M., Rose J., Bellamy B. (2010) Treating Algal Toxins Using Oxidation, Adsorption, and Membrane Technologies. *Water Research Foundation*

Carmichael, W.W. (1994) Toxins of cyanobacteria. *Sci. Am.* **270**: 78–86

Chorus I. i Bartram J. (1999) Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring, and management. *E & FN Spon*

Codd G.A. (1995) Cyanobacterial toxins: occurrence, properties, and biological significance. *Water Sci. Technol.* **32**: 149 – 156

Cook D., Newcombe G., IWA Programme Committee (2002) Removal of Microcystin Variants with Powdered Activated Carbon, 3rd World Water Congress: Drinking Water Treatment. *IWA Publishing*, pp. 201–207

Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglous G. (2005) Water Treatment: Principles and Design, Second ed.

Fan J., Ho L., Hobson P., Brookes J. (2013b) Evaluating the effectiveness of copper sulphate, chlorine, potassium permanganate, hydrogen peroxide and ozone on cyanobacterial cell integrity. *Water Res.* **47**: 5153–5164

- Fitzgerald D.J., Cunliffe D.A., Burch M.D. (1999) Development of health alerts for cyanobacteria related toxins in South Australia. *Environ. Toxicol.* **14**: 203 – 209
- Gao Y.Q., Gao N.Y., Deng Y., Gu J.S., Shen Y.C., Wang S.X. (2012) Adsorption of microcystin-LR from water with iron oxide nanoparticles. *Water Environ. Res.* **84**: 562–568
- He X., Liu Y., Conklin A., Westrick J., Weavers L. K., Dionysiou D. D., Lenhart J. J., Mouser P. J., Szlag D., Walker H. W. (2016) Toxic cyanobacteria and drinking water: Impacts, detection, and treatment. *Harmful Algae* **54**: 124 – 193
- 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 Res.* **45**: 2954–2964
- Ho L. (2004) The Removal of Cyanobacterial Metabolites from Drinking Water Using Ozone and Granular Activated Carbon. Ph.D. Dissertation, University of South Australia, Adelaide, Australia
- Hudder A., Song W., O’Shea K.E., Walsh P.J. (2007) Toxicogenomic evaluation of microcystin-LR treated with ultrasonic irradiation. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **220**: 357–364
- Lahti K., Rapala J., Fardag M., Maija N., Sivonen K. (1997) Persistence of cyanobacterial hepatoxin, microcystin-LR, in particulate material and dissolved in lake water. *Water Res.* **31**: 1005 – 1012
- Lambert T.W., Holmes C.F.B., Hrudehy S.E. (1996) Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment. *Water Res.* **30**: 1411–1422
- Lee T.J., Nakano K., Matsumara M., (2001) Ultrasonic irradiation for blue-green algae bloom control. *Environ. Technol.* **22**: 383–390
- Lurling M. i Tolman Y. (2014a) Beating the blues: is there any music in fighting cyanobacteria with ultrasound? *Water Res.* **66**: 361–373.
- Lurling M., Tolman Y. (2014b) Effects of commercially available ultrasound on the zooplankton grazer daphnia and consequent water greening in laboratory experiments. *Water* **6**:3247–3263.
- Pantelić D., Svirčev Z., Simeunović J., Vidaković M., Trajković I. (2013) Cyanotoxins: Characteristics, production and degradation routes in drinking water treatment with reference to the situation in Serbia. *Chemosphere* **91**: 421 – 441
- Rositano J., Nicholson B. (1994) Water Treatment Techniques for the Removal of Cyanobacterial Toxins from Water. Report 2/94. Australian Centre for Water Quality Research, Salisbury, SA, Australi
- Senogles P., Shaw G., Smith M., Norris R., Chiswell R., Mueller J., Sadler R., Eaglesham G. (2000) Degradation of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin from *Cylindrospermopsis raciborskii*, by chlorination. *Toxicon* **38**: 1203–1213

- Song W., De La Cruz A.A., Rein K., O'Shea K.E. (2006) Ultrasonically induced degradation of microcystin-LR and -RR: identification of products, effect of pH, formation and destruction of peroxides. *Environ. Sci. Technol.* **40**: 3941–3946
- Song W.H., Teshiba T., Rein K., O'Shea K.E. (2005) Ultrasonically induced degradation and detoxification of microcystin-LR (cyanobacterial toxin). *Environ. Sci. Technol.* **39**: 6300–6305
- Suslick K.S., Price G.J. (1999) Applications of ultrasound to materials chemistry. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**: 295–326
- Svirčev Z., Baltić V. (2011) Cyanobacteria and Human Health. Abstract Book. Academy of Studenica, Novi Sad
- Svrcek C., Smith D.W. (2004) Cyanobacteria toxins and the current state of knowledge on water treatment options: a review. *Journal of Environmental Engineering and Science* **3**
- Takeuchi N. (2001) The altitudinal distribution of snow algae on an Alaska glacier (Gulkana Glacier in the Alaska Range). *Hydrol. Process.* **15**: 3447–3459
- Takeuchi N., Kohshima S., Seko, K. (2001) Structure, formation, and darkening process of albedo-reducing material (cryoconite) on a Himalayan glacier: a granular algal mat growing on the glacier. *Arct. Antarct. Alp. Res.* **33**: 115–122
- Tsuji K., Watanuki T., Kondo F., Watanabe M.F., Suzuki S., Nakazawa H., Suzuki M., Uchida H., Harada K.-I. (1995) Stability of microcystins from cyanobacteria – II. Effect of UV light on decomposition and isomerization. *Toxicon* **33**: 1619–1631
- Von Gunten U., Hoigne J. (1994) Bromate formation during ozonization of bromidecontaining waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions. *Environ. Sci. Technol.* **28**: 1234–1242
- Wert E.C., Dong M.M., Rosario-Ortiz F.L. (2013) Using digital flow cytometry to assess the degradation of three cyanobacteria species after oxidation processes. *Water Res.* **47**: 3752–3761
- Westrick J. A., Szlag D.C., Southwell B. J., Sinclair J. (2010) A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal/inactivation in drinking water treatment. *Anal Bioanal* **397**: 1705 - 1714
- Wu J., Nyborg W.L. (2008) Ultrasound, cavitation bubbles and their interaction with cells. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**: 1103–1116
- Xagorarakis I. (2007) Fate of pharmaceuticals during water chlorination. In: Water Quality Technology Conference, AWWA, Charlotte, NC