

Article ID: 169212
DOI: 10.5586/wb/169212

Publication History

Received: 2023-04-24
Accepted: 2023-07-04
Published: 2023-08-12

Handling Editor

Piotr Górski; Poznań University of Life Sciences, Poznań, Poland; <https://orcid.org/0000-0001-6511-8403>

Authors' Contributions

Research concept and design: MA; Collection and/or data collation: MA; Analysis and data interpretation: MA; Article writing: MA, JP, MS and AK; Critical article review: MA, JP, MS and AK; Critical final review of the article: MA and AK

Funding

There was no external funding.

Competing Interests





No competing interests have been declared.

Copyright Notice

© The Author(s) 2023. This is an open access article distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License](#), which permits redistribution, commercial and noncommercial, provided that the article is properly cited.

REVIEW

Katalityczna dekompozycja cylindrospermopsyny – jednej z najmniejbezpieczniejszych toksyn syntetyzowanych przez sinice

Michał Adamski ^{1*}, Jolanta Piątek ¹, Magdalena Solarska ¹, Ariel Kamiński ²

¹Grupa Ekologii Funkcjonalnej i Ewolucyjnej, Instytut Botaniki im. W. Szafera Polskiej Akademii Nauk, Lubicz 46, 31-512 Kraków, Polska

²Pracownia Metabolomiki Wydziału Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 7, 30-387 Kraków, Polska

* To whom correspondence should be addressed. Email: m.adamski@botany.pl

Streszczenie

Cylindrospermopsyna (CYN) to produkowana przez szereg słodkowodnych sinic toksyna, której obecność potwierdzono na wszystkich kontynentach. Mechanizm jej działania zarówno w organizmach zwierzęcych, jak i roślinnych jest wielotorowy i obejmuje zaburzenie m.in. biosyntezy białek czy podziałów komórkowych. Cząsteczka CYN wykazuje wysoką stabilność chemiczną pod wpływem środowiskowych natężeń abiotycznych czynników takich jak promieniowanie UV, temperatura czy szeroki zakres pH. Biorąc pod uwagę poważne ryzyko, jakie związek ten stwarza w naturalnych zbiornikach wodnych, należy rozwijać system monitorowania rozwoju zakwitów sinicowych oraz efektywnych metod usuwania go z wody. Niestety klasyczne, używane w stacjach uzdatniania wody czy oczyszczalniach ścieków metody m.in. filtracja, destryfikacja czy metody z wykorzystaniem węgla aktywnego, nie są skuteczne w usuwaniu CYN. Interesującą alternatywą wydaje się indukowanie dekompozycji toksyny za pomocą katalizatorów. Celem niniejszej pracy jest dostarczenie informacji dotyczących rodzajów stosowanych do rozkładu CYN katalizatorów oraz mechanizmów takich reakcji.

Słowa kluczowe

cylindrospermopsyna (CYN); sinice; toksyny sinicowe; zakwity sinicowe; katalizatory; dwutlenek tytanu

1. Wstęp

Toksyczne zakwity sinic (ang. cyanobacterial harmful algal blooms, CyanoHabs) to zjawiska, które w ostatnich dziesięcioleciach stanowią obiekt zainteresowań wielu grup badawczych na całym świecie. Badania koncentrują się głównie na negatywnym wpływie zakwitów sinicowych w ekosystemach wodnych oraz na szeroko pojętych właściwościach toksycznych metabolitów wtórnych produkowanych przez te mikroorganizmy – tzw. toksynach sinicowych. W dobie zmian klimatycznych, a także coraz dalej posuniętych modyfikacji środowiska naturalnego spowodowanych działalnością człowieka, zakwity sinicowe pojawiają się coraz częściej. W konsekwencji zmiany warunków abiotycznych i biotycznych generowanych np. odprowadzaniem zanieczyszczeń komunalnych oraz przemysłowych do cieków i zbiorników wodnych czy nadmiernym wykorzystaniem nawozów sztucznych na polach uprawnych zakwity notowane są w miejscach,

w których wcześniej nie występowały. Stanowi to poważny problem, ponieważ nadmierna ilość sinic silnie zaburza relacje ekologiczne bezpośrednio w danym zbiorniku wodnym, a także interferuje na ekosystemy z nim powiązane (Huisman et al., 2018; Nowicka-Krawczyk et al., 2022; Svirčev et al., 2019).

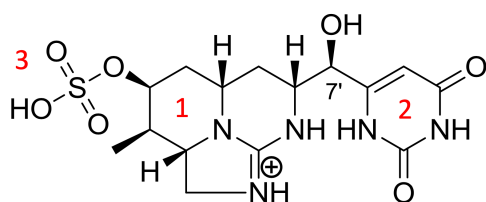
Zbyt duża ilość sinic zwiększa mętność wody, uniemożliwiając transfer promieni świetlnych do głębszych warstw zbiornika, co z kolei skutecznie zaburza procesy fotosyntetyczne innych fotoautotrofów. W połączeniu z intensywnym i szybkim metabolizmem sinic oraz relatywnie krótkim cyklem życiowym (najczęściej nieprzekraczającym dwóch miesięcy), który kończy się lizą komórek, w zbiorniku szybko dochodzi do zmniejszenia stężenia tlenu (anoksji). Niewystarczająca ilość tlenu prowadzi do śmierci zwierząt wodnych takich jak ryby, mięczaki czy skorupiaki. Silny nieprzyjemny zapach, który powodowany jest przez inicjację procesów gnilnych oraz zielono-siną wodą często pokryta pianą sprawiają, że walory

estetyczne zbiornika wodnego, w którym wystąpił zakwit sinic, bywają trwale obniżone (Funkey et al., 2014; Molot et al., 2014; Sukenik et al., 2012; Yan et al., 2017).

Wciąż słabo nagłośnioną w przestrzeni publicznej, a negatywną konsekwencją zakwitów sinic, jest uwalnianie przez nie do wody związków, które należą do jednej z najmniejbezpieczniejszych grup toksyn syntetyzowanych przez żywe organizmy. W świetle corocznych alertów sinicowych ogłaszanych w krajowych kąpieliskach, w tym często na wybrzeżu Morza Bałtyckiego, wydaje się, że wiedza na temat szkodliwego oddziaływania toksyn syntetyzowanych przez sinice powinna być szerzej rozpowszechniona (Al-Ghelani et al., 2005; De Figueiredo et al., 2004; Massey et al., 2022; Máthé et al., 2013).

2. Cylindrospermopsyna – cytotoksyczny związek syntetyzowany przez sinice

Jednym z najsilniej działających związków pochodzenia sinicowego jest cylindrospermopsyna (CYN), która jest cyklicznym alkaloidem o właściwościach cytotoksycznych (Rycina 1). Udowodniono, że zaburza ona szereg procesów metabolicznych w komórkach zarówno roślinnych, jak i zwierzęcych, w tym również człowieka. Szkodliwe działanie CYN u zwierząt kręgowych objawia się głównie w komórkach wątroby, przez co początkowo związek ten został sklasyfikowany jako hepatotoksyna. Późniejsze badania dowiodły jednakże, że CYN posiada także działanie dermatotoksyczne, genotoksyczne i najprawdopodobniej kancerogenne (Adamski et al., 2020b; De La Cruz et al., 2013; Moreira et al., 2013).



Rycina 1 Struktura chemiczna CYN: 1 – tricykliczne ugrupowanie guanidynowe, 2 – pierścień uracylowy, 3 – grupa sulfonowa (oprac. M. Adamski, J. Piątek, M. Solarzka).

Najbardziej znanym przypadkiem zatrucia CYN przez ludzi jest incydent zwany z ang. *Palm Island mystery disease*, który miał miejsce pod koniec lat 70. w Queensland, w Australii. Wówczas to 139 osób, głównie dzieci, wykazywało objawy silnego zatrucia pokarmowego i wymagało hospitalizacji. Jak dowiedziano, powodem wystąpienia choroby było spożycie wody z rezerwuaru, w którym pojawił się zakwit posiadającej zdolność syntezy CYN sinicy – *Raphidiopsis raciborskii* (dawniej *Cylindrospermopsis raciborskii*) (Bourke et al., 1983; Hawkins et al., 1985).

Od momentu ustalenia przyczyn incydentu z Queensland, badania poświęcone CYN stanowią ważny aspekt studiów dotyczących bioaktywnych związków syntetyzowanych przez sinice. Udowodniono, że zdolność produkcji CYN posiada szereg słodkowodnych gatunków sinic, należących do różnych rodzajów np. *Anabaena*, *Raphidiopsis*, *Umezakia*. Pojawianie się tej toksyny potwierdzano na wszystkich kontynentach (Adamski et al., 2020a; Svirčev et al., 2019). W Polsce po

raz pierwszy odnotowano jej występowanie w wielkopolskich jeziorach – Bytyńskim i Bnińskim (Mankiewicz-Boczek et al., 2012). Wiedza na temat właściwości fizykochemicznych CYN oraz sposobu jej oddziaływania na żywe komórki organizmów jest relatywnie szeroka. Niestety, niewiele wiadomo na temat faktycznego wpływu tego związku w środowisku naturalnym. Niewiele wiadomo również o środowiskowych ścieżkach jego dekompozycji.

3. Fitoremediacja CYN

W ostatnich latach często poruszonym zagadnieniem jest konieczność wypracowania skutecznego systemu pozwalającego przewidywać pojawianie się zakwitów sinicowych oraz efektywnie przeciwdziałać ich rozwojowi. Obiecujące efekty uzyskano wykorzystując jako fitoremediatory rośliny naczyniowe (np. *Lemna trisulca*), które zmniejszają intensywność podziałów komórek sinic i/lub usuwają uwalniane przez nie toksyny (Kaminski et al., 2014). Innym, ważnym aspektem tych badań, jest potencjalne wykorzystanie katalizatorów zdolnych do dekompozycji cząsteczek toksyn. W niniejszej pracy zebrano informacje dotyczące katalitycznego rozkładu CYN.

4. Czynniki powodujące rozkład CYN

CYN jest związkiem charakteryzującym się bardzo wysoką stabilnością chemiczną (Adamski et al., 2016a, 2016b; Chiswell et al., 1999). Abiotyczne czynniki takie jak pH, promieniowanie UV, czy temperatura powodują jej dekompozycję dopiero w skrajnych, testowanych zakresach wartości (np. w roztworach silnie zasadowych pod wpływem temperatury wrzenia). Cząsteczka CYN jest stabilna w kwasowym pH, nawet w temperaturze wrzenia lub w trakcie oddziaływania promieniowania UV o natężeniu przewyższającym środowiskowe wartości. Do rozkładu CYN dochodzi dopiero w momencie alkalizacji środowiska reakcji (pH około 10), przy czym samo pH tylko w ograniczonym stopniu powoduje dekompozycję toksyny. Dopiero wysoka wartość pH w połączeniu z innymi czynnikami (np. promieniowaniem UV lub wysoką temperaturą) umożliwiają osiągnięcie całkowitego rozkładu CYN. Potrzeba na to jednakże od kilkunastu do kilkadziesiąt godzin, w zależności od zastosowanych warunków. Wykazano także, że napromieniowanie CYN światłem PAR (ang. photosynthetic active radiation – promieniowanie fotosyntetycznie aktywne) nie wpływa na stabilność jej cząsteczki (Adamski et al., 2016a, 2016b; Chiswell et al., 1999; Wormer et al., 2008; Wörmer et al., 2010).

Można przypuszczać, że w środowisku naturalnym natężenia czynników abiotycznych, najprawdopodobniej niestety nie inicjują dekompozycji CYN. Z oczywistych powodów, ingerencja w naturalne środowisko zbiornika wodnego, która prowadziłaby do wytworzenia korzystnych dla rozpadu CYN warunków, jest niemożliwa. Podjęto zatem próby wykorzystania czynników abiotycznych w zakresach występujących w naturze, w celu aktywacji katalizatorów rozkładających tę toksynę. Katalizatory te obejmują głównie związki, których oddziaływanie prowadzi do wystąpienia wysokiego stężenia wolnych rodników, zdolnych do modyfikacji strukturalnych cząsteczki CYN. Powstawanie wolnych rodników najczęściej ma miejsce w trakcie traktowania katalizatora promieniowaniem UV lub zakresem światła widzialnego. Istnieją także katalizatory, których aktywacja odbywa się poprzez napro-

mieniowanie szerszym zakresem np. łącznie UV z widzialnym. Dla osiągnięcia pożądaných efektów katalitycznych w dekompozycji CYN, niektóre związki muszą być jednakże poddawane działaniu pełnego zakresu światła słonecznego. W ostatnich latach pojawiły się doniesienia o katalizatorach, które nie wymagają aktywacji promieniowaniem lub działających w połączeniu z innymi procesami (np. ozonowaniem; Adamski et al., 2020a; De La Cruz et al., 2013).

5. Katalityczny rozkład CYN – wykorzystanie tlenku tytanu

Pierwsze informacje dotyczące katalitycznego rozkładu CYN obejmują wykorzystanie komercyjnych źródeł tlenku tytanu(IV) (TiO_2) – Degussa P-25 oraz Hombikat UV-100, których aktywację przeprowadzano z wykorzystaniem promieniowania UV (Senogles et al., 2001). Mieszaninę reakcyjną o relatywnie prostym składzie, obejmującą oprócz TiO_2 i CYN (100 $\mu\text{g}/\text{ml}$) także cząsteczki węgla organicznego oraz wodę pochodzącą z naturalnego źródła, poddawano oddziaływaniu promieniowania. Uzyskane wyniki zaświadczyły o wysokiej wydajności TiO_2 w usuwaniu CYN, a jej kompletny rozkład, przy zastosowaniu Degussa P-25, miał miejsce w ciągu 5 min. Hombikat UV-100 wykazywał mniejszą wydajność dekompozycji toksyny – rozkład ok. 50% wyjściowego stężenia w czasie 5 min. Wykazano również, że rozpadowi CYN zachodzącemu pod wpływem TiO_2 , sprzyja głównie zasadowe środowisko, natomiast temperatura i stężenie węgla organicznego mają mniejszy wpływ na kinetykę tej reakcji. Stwierdzono także, że CYN w odróżnieniu od innych testowanych toksyn sinicowych (np. mikrocystyn) nie adsorbuje się do TiO_2 , co w tym przypadku znacząco ułatwia przeprowadzenie jej rozkładu (Senogles et al., 2001).

Uzupełniające informacje dotyczące interakcji TiO_2 -CYN w warunkach oddziaływania UV przedstawili Chen et al. (2015), wiążąc intensywną dekompozycję toksyny w warunkach zasadowych z wzajemnym przyciąganiem dodatnio naładowanej cząsteczki TiO_2 i obdarzonej ujemnym ładunkiem grupy sulfonowej CYN. Ponadto udowodniono, że wśród testowanych, powstających w trakcie fotokatalitycznej dekompozycji CYN rodników tlenowych, rodnik hydroksylowy ($\cdot\text{OH}$) cechuje się największą aktywnością względem toksyny. Z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej połączonej ze spektrometrią masową (ang. high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS) oznaczono produkty dekompozycji CYN i na tej podstawie zaproponowano mechanizm rozkładu jej cząsteczki. Obejmuje on w pierwszej kolejności utlenianie, a następnie hydroksylację pierścienia uracylowego. Wykazano, że przy konieczności wytworzenia zasadowego środowiska reakcji, warunkiem niezbędnym do efektywnego procesu dekompozycji jest obecność tlenu (Chen et al., 2015).

Studia nad wykorzystaniem aktywowanych różnymi zakresami promieniowania (UV-A, zakres widzialny oraz światło słoneczne) komercyjnych katalizatorów stanowiących źródło TiO_2 (Degussa P-25 i Kronos vlp-7000), ze szczególnym uwzględnieniem tworzących się produktów rozkładu CYN, zostały podjęte przez Fotiou et al. (2015). W przeprowadzonych testach Degussa P-25 w porównaniu z Kronos vlp-7000 wykazywał większą efektywność dekompozycji CYN w warunkach oddziaływania UV-A oraz światła słonecznego,

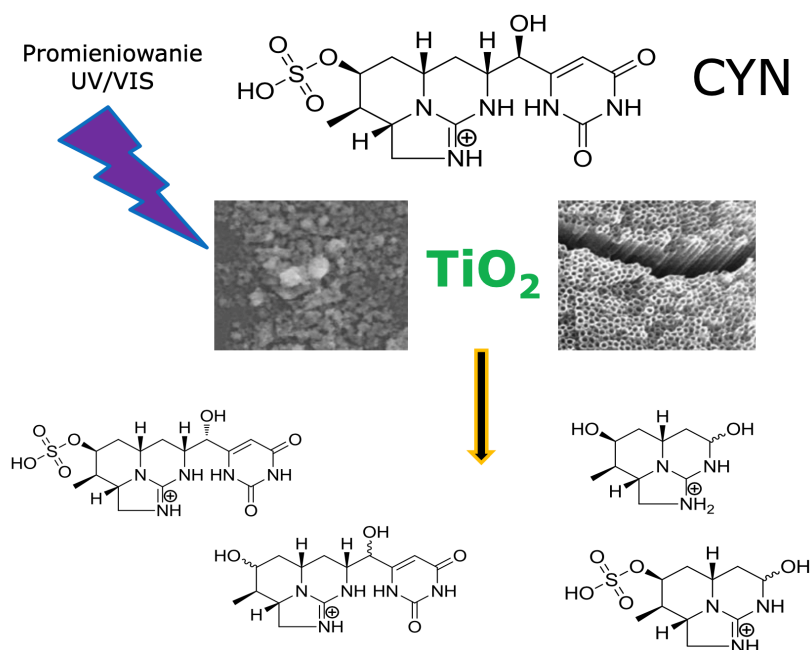
a całkowity rozpad toksyny następował po odpowiednio 15 i 40 min. Należy podkreślić wysoką efektywność reakcji z Degussa P-25, która kończyła się pełną mineralizacją wyjściowej formy toksyny. Oznaczone w tych warunkach produkty jej rozpadu to związki tworzące się wskutek izomerizacji, oderwania grupy sulfonowej, zniszczenia pierścienia uracylowego oraz rozszczepienia ugrupowania guanidynowego. Stosunek masy do ładunku (m/z) powstałych pochodnych mieścił się w przedziale 449,12 – 194,13. Autorzy wskazali na oddziaływanie wolnych rodników w wielu miejscach struktury CYN jako główną przyczynę jej rozpadu. W świetle widzialnym przy udziale Degussa P-25 reakcja dekompozycji nie zachodziła, a Kronos vlp-7000 indukował ją tylko w niewielkim stopniu (15% po 10 h) (Fotiou et al., 2015).

Badania z wykorzystaniem Degussa P-25 jako czynnika rozkładającego CYN przeprowadzili także Zhang et al. (2015), którzy do jego aktywacji w środowisku o obojętnym odczynie wykorzystali promieniowanie UV (2,3 mW/cm^2). Eksperymenty zostały rozszerzone o inny katalizator – polimorficzny TiO_2 (PM- TiO_2) zawierający fazę anatazową (66%), brookitową (22%) oraz rutyłową (12%). Degussa P-25 w porównaniu do PM- TiO_2 z większą efektywnością inicjował dekompozycję toksyny. Opisane w tych warunkach produkty dekompozycji (m/z 290,08 – 466,12) to związki, które powstały głównie w wyniku działania $\cdot\text{OH}$. Rodnik ten najprawdopodobniej reagował z obecnymi w cząsteczce CYN wiązaniami C=C, prowadząc do jej hydroksylacji, a następnie dalszych przekształceń strukturalnych: eliminacji grupy sulfonowej, modyfikacji pierścienia uracylowego oraz zmianach w ugrupowaniu guanidynowym. Oprócz charakterystyki fizykochemicznej powstałych pochodnych przeprowadzono także dedykowane im testy toksyczności. Wykorzystano cechujące się wysoką wrażliwością względem CYN komórki raka wątroby (linii C3A) i stwierdzono, że w zastosowanych warunkach produkty fotokatalitycznego rozkładu CYN wykazują znacząco mniejszy stopień toksyczności w porównaniu do wyjściowej formy toksyny (Zhang et al., 2015).

6. Czy można zwiększyć efektywność oddziaływania fotokatalizatorów TiO_2 ?

Możliwości katalitycznego rozkładu CYN z wykorzystaniem TiO_2 weryfikowano także stosując inne środowiska reakcji, bądź modyfikując formę katalizatora. Pelaez et al. (2012) wykorzystali katalizator P-25, który został włączony w skład zawierającego także azot i fluor większego kompozytu. Synteza złożonego kompozytu umożliwiła powstanie dużej powierzchni czynnej katalizatora oraz zwiększenie jego aktywności w trakcie działania promieniowania. Dekompozycję CYN przeprowadzano w kwasowym środowisku reakcji (pH 3) pod wpływem światła widzialnego lub UV-VIS. Wykazana adsorpcja CYN do powstałego kompozytu była jednak w porównaniu do innych toksyn sinicowych niewielka, a jej rozkład pod wpływem światła widzialnego zachodził z niesatysfakcjonującą wydajnością. Lepsze efekty osiągnięto, stosując promieniowanie UV – całkowity zanik wyjściowej formy toksyny następował po 4 h (Pelaez et al., 2012).

Trudności w usuwaniu CYN za pomocą TiO_2 w warunkach odczynu lekko zasadowego (wartość pH około 8) i przy udziale światła UV stwierdzili natomiast Pinho et al. (2015). Oszacowana przez nich energia promieniowania potrzebna



Rycina 2 Schemat katalitycznego rozkładu cylindrospermopsyny (CYN) na przykładzie katalizatorów zawierających TiO_2 aktywowanych promieniowaniem UV/VIS (oprac. M. Adamski, J. Piątek, M. Solarzka). Obrazy mikroskopowe katalizatorów: Pelaez et al., (2012), Chae et al., (2019).

do rozłożenia 50% wyjściowego stężenia toksyny (70 $\mu\text{g/L}$) przy udziale TiO_2 (200 mg/L) wyniosła 8,7 kJ/L.

Zwiększenia efektywności oddziaływania TiO_2 w kierunku usuwania CYN próbowano dokonać także poprzez równoczesne wykorzystywanie ozonowania. Wu et al. (2015) testowali mieszaniny reakcyjne obejmujące roztwory syntetyczne oraz zawierające naturalne matryce pochodzenia rzeczno. Uzyskane wyniki wykazały, że początkowa ilość CYN (2,5 mg/L) w warunkach odczynu obojętnego przy zastosowaniu 500 mg/L TiO_2 oraz ozonu w stężeniu > 0,5 mg/L ulegała dekompozycji w czasie 30 min. Analizując wyniki testu toksyczności opierającego się na pomiarze luminescencji bakterii *Vibrio fischerii* dowiedziono zmniejszenia stopnia bioaktywności CYN poddawanej zastosowanym reakcjom (Wu et al., 2015).

Do usuwania CYN wykorzystywano także w pełni syntetyzowane w warunkach laboratoryjnych katalizatory, składające się z połączonych faz anatazowych oraz brukitowych (El-Sheikh et al., 2017). Łączenie ze sobą tych dwóch źródeł TiO_2 , umożliwiło powstanie katalizatora, którego powierzchnia czynna wielokrotnie przewyższała powierzchnie czynne obu składników rozpatrywanych osobno. Pełna dekompozycja CYN przy udziale tak skonstruowanego kompozytu trwała 15 min i wymagała oddziaływania promieniowania UV-VIS ($175 \times 10^{-3} \mu\text{M/min}$). Autorzy szczegółowo opisali możliwości syntezy katalizatorów opartych na fazach anatazowo-brukitowych oraz modyfikacje dotyczące ilościowego udziału poszczególnych faz w finalnym kompozycie (El-Sheikh et al., 2017).

Przykładem zaawansowanych modyfikacji fotokatalizatorów TiO_2 są także specjalistyczne nośniki fazy katalitycznej, określane jako hybrydowe fotokatalityczne kompozyty (ang. hybrid photocatalytic composites, HPCs). Chae et al. (2019) skonstruowali nanorurki TiO_2 , na które zostały nałożone po-

krycia węglowe. Wysoki stopień porowatości takiego układu (47%), umożliwił wytworzenie efektywnego systemu filtracyjnego do oczyszczania wody zawierającej CYN. Badane HPCs w warunkach oddziaływania promieniowania UV (1.6 mW/cm^2) w porównaniu do innych opisywanych wcześniej systemów katalitycznych, charakteryzowały się mniejszą efektywnością usuwania CYN – w ciągu 2 h wyjściowe stężenie toksyny (100 $\mu\text{g/L}$) zmniejszyło się o około 40% (Chae et al., 2019).

Fotokatalityczne właściwości TiO_2 w inicjowaniu dekompozycji CYN zostały także opisane na podstawie modelu jej pierścienia uracylowego – 6-hydroksymetylouracylu (Zhao et al., 2014). Związek ten ulegał relatywnie szybkiej dekompozycji w warunkach oddziaływania fotokatalizatorów TiO_2 wzbogaconych o azot, fosfor bądź siarkę. Pod wpływem promieniowania UV rozpad modelu toksyny następował w każdym testowanym warunkach reakcji, przy czym najbardziej efektywnym spośród badanych katalizatorów okazał się ten zawierający azot. Podczas jego oddziaływania całkowita dekompozycja została osiągnięta w ciągu 2 h. Przeprowadzono również analogiczne testy, wykorzystując promieniowanie widzialne, jednakże, w tych warunkach, żaden z użytych katalizatorów nie przyczynił się do pełnego rozkładu 6-hydroksymetylouracylu (Zhao et al., 2014). Schemat potencjalnego katalitycznego rozkładu CYN z uwzględnieniem najczęstszych typów produktów jej dekompozycji, na przykładzie katalizatora TiO_2 , przedstawiono na Rycina 2.

Oprócz wyżej opisanych badań dotyczących bezpośredniego usuwania CYN z wody za pomocą katalizatorów TiO_2 podjęto także próby wykorzystywania takich układów do niszczenia całych komórek sinic. Jin et al. (2019) do degradacji nici *R. raciborskii* wykorzystali aktywowany światłem widzialnym TiO_2 z azotem (N- TiO_2). Wykazali, że działanie katalizatora niszczy błony komórkowe i uwalnia zawartość protoplastu.

Następnie, tworzące się wolne rodniki reagują z substancjami komórkowymi, prowadząc do ich dekompozycji. Zastosowany układ katalityczny (200 mg/L) w czasie 20 h umożliwił całkowitą destrukcję komórek *R. raciborskii* (5×10^6 /ml) oraz rozkład prawie 90% uwolnionych z nich substancji (Jin et al., 2019).

7. Inne układy katalityczne stosowane w usuwaniu CYN

Równoległe do najczęściej wykorzystywanych katalizatorów zawierających TiO_2 projektowano doświadczenia, w których stosowano inne układy katalityczne. Dowiedziono, że wolne rodniki pochodzące od $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HSO_5^- i H_2O_2 (głównie hydroksylowy i siarczanowy), pod wpływem promieniowania UV równie skutecznie inicjują dekompozycję CYN (He et al., 2013, 2014). Spośród wyżej wymienionych w najniższym testowanym natężeniu promieniowania (20 MJ/cm^2) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (1 mM) okazał się najbardziej efektywny w usuwaniu toksyny (1 μM). Działanie tworzących się wolnych rodników i reakcja dekompozycji CYN przebiegały podobnie jak miało to miejsce w przypadku układów katalitycznych z TiO_2 (He et al., 2013, 2014). Wang et al. (2014) do rozkładu CYN zastosowali bromotlenek bizmutu (BiOBr), który aktywowany był promieniowaniem UV lub światłem widzialnym. Uzyskane wyniki wykazały większą efektywność tego układu katalitycznego (0,2 g/L) w trakcie oddziaływania promieniowaniem VIS – całkowity rozkład CYN nastąpił w ciągu 3,5 h. Pełna dekompozycja CYN w analogicznych warunkach, lecz przy udziale promieniowania UV wymagała więcej niż 14 h. Mechanizm rozpadu toksyny w tym przypadku nie różnił się znacząco od reakcji opisanych wyżej dla innych układów katalitycznych i obejmował oddziaływanie rodnika hydroksylowego, a następnie sukcesywny rozpad cząsteczki CYN. Tworzące się w testowanych warunkach produkty posiadały wartości m/z mieszczące się w przedziale 449 – 319,4 (Wang et al., 2014).

Munoz et al. (2019) do rozkładu CYN wykorzystali odmienny układ katalityczny – bez aktywacji promieniowaniem, a indukowanie reakcji przeprowadzano za pomocą zmodyfikowanego naturalnego magnetytu, dodawanego do środowiska reakcji wraz z nadtlakiem wodoru ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-R400/H}_2\text{O}_2$). Dekompozycja toksyny zachodziła w kwasowym środowisku reakcji (pH 5) i temperaturze 25 °C. Wyjściowe stężenie CYN (500 $\mu\text{g/L}$) uległo rozkładowi w czasie 120 min. Stężenie magnetytu i H_2O_2 wynosiło odpowiednio 0,2 g/L i 3 mg/L. Dodatkowo dobra wydajność takiego układu katalitycznego została potwierdzona w zawierającej CYN próbce wody środowiskowej, w której w tożsamy sposób fizykochemicznych pełni rozpad toksyny następował w ciągu 240 min. Zwiększenie stężenia magnetytu do 1 g/L skutkowało jednakże całkowitą dekompozycją CYN już w czasie 60 min. Niestety, oparte na skorupiakach *Artemia salina* testy toksyczności, wykazały utrzymującą się bioaktywność powstałych pochodnych – stężenie powodujące śmierć 50% zwierząt (ang. lethal concentration, LC_{50}) wynosiło po 72-godzinnej ekspozycji 0,3 mg/L (Munoz et al., 2019).

8. Podsumowanie

Problemy związane z zakwitami sinicowymi, a tym samym także z toksynami pochodzenia sinicowego najprawdopodob-

niej już w najbliższej przyszłości będą się nasilać. Biorąc pod uwagę stopień chemicznej stabilności CYN, a także złożony mechanizm jej oddziaływania na żywe organizmy należy przypuszczać, że pod wieloma względami jest to jeden z najbardziej niebezpiecznych związków syntetyzowanych przez sinice. Klasyczne metody oczyszczania wody takie jak destryfikacja, filtracja czy metody z wykorzystaniem aktywnego węgla stosowane m.in. w oczyszczalniach ścieków oraz stacjach uzdatniania wody w przypadku CYN są mało efektywne (De La Cruz et al., 2013; Moreira et al., 2013). Dlatego tak ważne jest poszukiwanie nowych rozwiązań umożliwiających skuteczne przeciwdziałanie rosnącemu stężeniu tej toksyny w czasie zakwitów sinicowych lub podczas przygotowywania wody konsumpcyjnej czy też oczyszczania ścieków.

Rozkład katalityczny wydaje się obiecującym sposobem dekompozycji CYN. Jest on relatywnie prosty, jednocześnie korzystny ekonomicznie, poza tym, co ważne, możliwy w stosowaniu na szeroką skalę przemysłową. Działanie większości opisanych w niniejszej pracy katalizatorów zapewnia odpowiedni stopień dekompozycji toksyny, a czas potrzebny na zajście tej reakcji jest zadowalający. Warto jednak podkreślić, że stosowane dla układów katalitycznych warunki reakcji, a także wzajemne proporcje stężenia CYN oraz katalizatorów zostały dobrane w taki sposób, aby indukowanie dekompozycji postępowało z dużą szybkością. Wydaje się trudnym osiągnięcie podobnych warunków reakcji np. w naturalnych zbiornikach wodnych, które pokryte zakwitami sinicowymi wykazują wysoce zmienne wartości czynników fizykochemicznych (np. pH czy mętności wody). Dodatkowe utrudnienie stanowią pierwiastki biogenne, metale bądź szeroko pojęte cząstki organiczne, które często występują w wodach naturalnych zbiorników czy ściekach. Dostępne dane wskazują, że ich obecność zdecydowanie zmniejsza efektywność rozpadu toksyny.

Szereg reakcji katalitycznych opisywanych jest w kontekście mechanizmu dekompozycji CYN i formowania się jej pochodnych. W większości przypadków związki te posiadają ciągle relatywnie wysokie masy atomowe i dużą złożoność struktury. Niestety informacje o ich potencjalnej toksyczności są nieliczne, a te, które są dostępne, nie pozwalają z pełną stanowczością stwierdzić, że w warunkach oddziaływania zastosowanych układów katalitycznych, powstają związki neutralne dla żywych organizmów. Doniesienia dotyczące stopnia toksyczności produktów rozpadu CYN wskazują raczej na ich wysoką bioaktywność. Substancje te wykazują toksyczne działanie np. względem komórek ludzkiej skóry czy skorupiaków (Adamski et al., 2019, 2020b). Należy zatem przypuszczać, że pochodne tworzące się w trakcie katalitycznego rozkładu toksyny, jeżeli nie posiadają w porównaniu do wyjściowej formy jej cząsteczki daleko idących modyfikacji strukturalnych (np. pozbawienia grupy sulfonowej czy rozłożenia pierścienia guanidynowego) i niskich mas cząsteczkowych, najprawdopodobniej ciągle wykazują toksyczne właściwości względem żywych komórek.

Celem dalszych badań nad katalizatorami, które przyczyniałyby się do dekompozycji CYN, powinno być zaprojektowanie takiego układu chemicznego, który skutkowałby całkowitym rozkładem toksyny z wytworzeniem produktów o niskich masach cząsteczkowych, bądź całkowitą jej mineralizacją. Katalizator taki powinien być skuteczny w szerokim zakresie czynników abiotycznych. Co najważniejsze, katalizator mu-

si spełniać warunek neutralności względem środowiska naturalnego lub warunek neutralności środowiska reakcji przy zastosowaniu w sektorze przemysłowym.

Niewątpliwie katalityczne usuwanie CYN to potencjalnie najbardziej efektywny sposób zmniejszania nadmiernych wartości jej stężenia w wodach wykorzystywanych przez człowieka. Zaprojektowanie odpowiedniego katalizatora w dużym stopniu przyczyniłoby się do zwiększenia efektywności systemu, który zapobiegałby negatywnym skutkom coraz częściej pojawiających się zakwitów sinicowych.

Bibliografia

- Adamski, M., Wołowski, K., Kaminski, A., & Hindáková, A. (2020a). Cyanotoxin cylindrospermopsin producers and the catalytic decomposition process: A review. *Harmful Algae*, 98, Article 101894. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2020.101894>
- Adamski, M., Zimolag, E., Kaminski, A., Drukała, J., & Białczyk, J. (2020b). Effects of cylindrospermopsin, its decomposition products, and anatoxin-a on human keratinocytes. *Science of the Total Environment*, 765, Article 142670. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142670>
- Adamski, M., Zmudzki, P., Białczyk, J., Kaminski, A., Chrapusta-Srebrny, E., Bober, B., & Duchnik, K. (2019). Decomposition products of cylindrospermopsin - A cyanotoxin produced by *Raphidiopsis raciborskii* (Woloszynska). *Oceanological and Hydrobiological Studies*, 48(3), 227–235. <https://doi.org/10.2478/ohs-2019-0020>
- Adamski, M., Zmudzki, P., Chrapusta, E., Bober, B., Kaminski, A., Zabagło, K., Latkowska, E., & Białczyk, J. (2016a). Effect of pH and temperature on the stability of cylindrospermopsin. Characterization of decomposition products. *Algal Research*, 15, 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.02.020>
- Adamski, M., Zmudzki, P., Chrapusta, E., Kaminski, A., Bober, B., Zabagło, K., & Białczyk, J. (2016b). Characterization of cylindrospermopsin decomposition products formed under irradiation conditions. *Algal Research*, 18, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.05.027>
- Al-Ghelani, H. M., AlKindi, A. Y., Amer, S., & Al-Akhzami, Y. (2005). Harmful algal blooms: Physiology, behavior, population dynamics and global impacts- A review. *Sultan Qaboos University Journal for Science*, 10, 1–30. <https://doi.org/10.24200/squjs.vol10iss0pp1-30>
- Bourke, A. T. C., Hawes, R. B., Neilson, A., & Stallman, N. D. (1983). An outbreak of hepato-enteritis (the Palm Island mystery disease) possibly caused by algal intoxication. *Toxicon*, 21, 45–48. [https://doi.org/10.1016/0041-0101\(83\)90151-4](https://doi.org/10.1016/0041-0101(83)90151-4)
- Chae, S., Noeiaghahi, T., Oh, Y., Kim, I. S., & Park, J. S. (2019). Effective removal of emerging dissolved cyanotoxins from water using hybrid photocatalytic composites. *Water Research*, 149, 421–431. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.11.016>
- Chen, L., Zhao, C., Dionysiou, D. D., & O'Shea, K. E. (2015). TiO₂ photocatalytic degradation and detoxification of cylindrospermopsin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 307–308, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.03.013>
- Chiswell, R. K., Shaw, G. R., Eaglesham, G., Smith, M. J., Norris, R. L., Seawright, A. A., & Moore, M. R. (1999). Stability of cylindrospermopsin, the toxin from the cyanobacterium, *cylindrospermopsis raciborskii*: Effect of pH, temperature, and sunlight on decomposition. *Environmental Toxicology*, 14(1), 155–161. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-7278\(199902\)14:1<155::AID-TOX20>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-7278(199902)14:1<155::AID-TOX20>3.0.CO;2-Z)
- De Figueiredo, D. R., Azeiteiro, U. M., Esteves, S. M., Gonçalves, F. J. M., & Pereira, M. J. (2004). Microcystin-producing blooms - A serious global public health issue. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59(2), 151–163. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.04.006>
- De La Cruz, A. A., Hiskia, A., Kaloudis, T., Chernoff, N., Hill, D., Antoniou, M. G., He, X., Loftin, K., O'Shea, K., Zhao, C., Pelaez, M., Han, C., Lynch, T. J., & Dionysiou, D. D. (2013). A review on cylindrospermopsin: The global occurrence, detection, toxicity and degradation of a potent cyanotoxin. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 15(11), 1979–2003. <https://doi.org/10.1039/c3em00353a>
- El-Sheikh, S. M., Khedr, T. M., Zhang, G., Vogiazis, V., Ismail, A. A., O'Shea, K., & Dionysiou, D. D. (2017). Tailored synthesis of anatase–brookite heterojunction photocatalysts for degradation of cylindrospermopsin under UV–Vis light. *Chemical Engineering Journal*, 310, 428–436. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.007>
- Fotou, T., Triantis, T., Kaloudis, T., & Hiskia, A. (2015). Photocatalytic degradation of cylindrospermopsin under UV-A, solar and visible light using TiO₂. Mineralization and intermediate products. *Chemosphere*, 119, S89–S94. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.045>
- Funkey, C. P., Conley, D. J., Reuss, N. S., Humborg, C., Jilbert, T., & Slomp, C. P. (2014). Hypoxia sustains cyanobacteria blooms in the Baltic Sea. *Environmental Science and Technology*, 48(5), 2598–2602. <https://doi.org/10.1021/es404395a>
- Hawkins, P. R., Runnegar, M. T. C., Jackson, A. R. B., & Falconer, I. R. (1985). Severe hepatotoxicity caused by the tropical cyanobacterium supply reservoir. *Applied and Environmental Microbiology*, 50(5), 1292–1295.
- He, X., De La Cruz, A. A., & Dionysiou, D. D. (2013). Destruction of cyanobacterial toxin cylindrospermopsin by hydroxyl radicals and sulfate radicals using UV-254 nm activation of hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 251, 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.09.017>
- He, X., Zhang, G., De La Cruz, A. A., O'Shea, K. E., & Dionysiou, D. D. (2014). Degradation mechanism of cyanobacterial toxin cylindrospermopsin by hydroxyl radicals in homogeneous UV/H₂O₂ process. *Environmental Science and Technology*, 48(8), 4495–4504. <https://doi.org/10.1021/es403732s>
- Huisman, J., Codd, G. A., Paerl, H. W., Ibelings, B. W., Verspagen, J. M. H., & Visser, P. M. (2018). Cyanobacterial blooms. *Nature Reviews Microbiology*, 16(8), 471–483. <https://doi.org/10.1038/s41579-018-0040-1>

- Jin, Y., Zhang, S., Xu, H., Ma, C., Sun, J., Li, H., & Pei, H. (2019). Application of N-TiO₂ for visible-light photocatalytic degradation of *Cylindrospermopsis raciborskii* — More difficult than that for photodegradation of *Microcystis aeruginosa*? *Environmental Pollution*, 245, 642–650. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.056>
- Kaminski, A., Bober, B., Chrapusta, E., & Bialczyk, J. (2014). Phytoremediation of anatoxin-a by aquatic macrophyte *Lemna trisulca* L. *Chemosphere*, 112, 305–310. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.064>
- Mankiewicz-Boczek, J., Kokociński, M., Gagala, I., Pawelczyk, J., Jurczak, T., & Dziadek, J. (2012). Preliminary molecular identification of cylindrospermopsin-producing Cyanobacteria in two Polish lakes (Central Europe). *FEMS Microbiology Letters*, 326(2), 173–179. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2011.02451.x>
- Massey, I. Y., Al osman, M., & Yang, F. (2022). An overview on cyanobacterial blooms and toxins production: Their occurrence and influencing factors. *Toxin Reviews*, 41(1), 326–346. <https://doi.org/10.1080/15569543.2020.1843060>
- Máthé, C., M-Hamvas, M., & Vasas, G. (2013). Microcystin-LR and cylindrospermopsin induced alterations in chromatin organization of plant cells. *Marine Drugs*, 11(10), 3689–3717. <https://doi.org/10.3390/md11103689>
- Molot, L. A., Watson, S. B., Creed, I. F., Trick, C. G., McCabe, S. K., Verschoor, M. J., Sorichetti, R. J., Powe, C., Venkiteswaran, J. J., & Schiff, S. L. (2014). A novel model for cyanobacteria bloom formation: The critical role of anoxia and ferrous iron. *Freshwater Biology*, 59(6), 1323–1340. <https://doi.org/10.1111/fwb.12334>
- Moreira, C., Azevedo, J., Antunes, A., & Vasconcelos, V. (2013). Cylindrospermopsin: Occurrence, methods of detection and toxicology. *Journal of Applied Microbiology*, 114(3), 605–620. <https://doi.org/10.1111/jam.12048>
- Munoz, M., Nieto-Sandoval, J., Cirés, S., de Pedro, Z. M., Quesada, A., & Casas, J. A. (2019). Degradation of widespread cyanotoxins with high impact in drinking water (microcystins, cylindrospermopsin, anatoxin-a and saxitoxin) by CWPO. *Water Research*, 163, Article 114853. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114853>
- Nowicka-Krawczyk, P., Żelazna-Wieczorek, J., Skrobek, I., Ziułkiewicz, M., Adamski, M., Kaminski, A., & Żmudzki, P. (2022). Persistent cyanobacteria blooms in artificial water bodies—An effect of environmental conditions or the result of anthropogenic change. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(12), 1–19. <https://doi.org/10.3390/ijerph19126990>
- Pelaez, M., Falaras, P., Kontos, A. G., De la Cruz, A. A., O'shea, K., Dunlop, P. S. M., Byrne, J. A., & Dionysiou, D. D. (2012). A comparative study on the removal of cylindrospermopsin and microcystins from water with NF-TiO₂-P25 composite films with visible and UV-Vis light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 121–122, 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.03.010>
- Pinho, L. X., Azevedo, J., Brito, A., Santos, A., Tamagnini, P., Vilar, V. J. P., Vasconcelos, V. M., & Boaventura, R. A. R. (2015). Effect of TiO₂ photocatalysis on the destruction of *Microcystis aeruginosa* cells and degradation of cyanotoxins microcystin-LR and cylindrospermopsin. *Chemical Engineering Journal*, 268, 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.111>
- Senogles, P. J., Scott, J. A., Shaw, G., & Stratton, H. (2001). Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin, using titanium dioxide and UV irradiation. *Water Research*, 35(5), 1245–1255. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00372-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00372-9)
- Sukenik, A., Hadas, O., Kaplan, A., & Quesada, A. (2012). Invasion of Nostocales (cyanobacteria) to subtropical and temperate freshwater lakes - physiological, regional, and global driving forces. *Frontiers in Microbiology*, 3, 1–9. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00086>
- Svirčev, Z., Lalić, D., Bojadžija Savić, G., Tokodi, N., Drobac Backović, D., Chen, L., Meriluoto, J., & Codd, G. A. (2019). Global geographical and historical overview of cyanotoxin distribution and cyanobacterial poisonings. *Archives of Toxicology*, 93(9), 2429–2481. <https://doi.org/10.1007/s00204-019-02524-4>
- Wang, S., Ma, W., Fang, Y., Jia, M., & Huang, Y. (2014). Bismuth oxybromide promoted detoxification of cylindrospermopsin under UV and visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150–151, 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.016>
- Wormer, L., Cirés, S., Carrasco, D., & Quesada, A. (2008). Cylindrospermopsin is not degraded by co-occurring natural bacterial communities during a 40-day study. *Harmful Algae*, 7(2), 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2007.07.004>
- Wörmer, L., Huerta-Fontela, M., Cirés, S., Carrasco, D., & Quesada, A. (2010). Natural photodegradation of the cyanobacterial toxins microcystin and cylindrospermopsin. *Environmental Science and Technology*, 44(8), 3002–3007. <https://doi.org/10.1021/es9036012>
- Wu, C. C., Huang, W. J., & Ji, B. H. (2015). Degradation of cyanotoxin cylindrospermopsin by TiO₂-assisted ozonation in water. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 50(11), 1116–1126. <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1047664>
- Yan, X., Xu, X., Wang, M., Wang, G., Wu, S., Li, Z., Sun, H., Shi, A., & Yang, Y. (2017). Climate warming and cyanobacteria blooms: Looks at their relationships from a new perspective. *Water Research*, 125, 449–457. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.008>
- Zhang, G., Wurtzler, E. M., He, X., Nadagouda, M. N., O'Shea, K., El-Sheikh, S. M., Ismail, A. A., Wendell, D., & Dionysiou, D. D. (2015). Identification of TiO₂ photocatalytic destruction byproducts and reaction pathway of cylindrospermopsin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 591–598. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.034>
- Zhao, C., Pelaez, M., Dionysiou, D. D., Pillai, S. C., Byrne, J. A., & O'Shea, K. E. (2014). UV and visible light activated TiO₂ photocatalysis of 6-hydroxymethyl uracil, a model compound for the potent cyanotoxin cylindrospermopsin. *Catalysis Today*, 224, 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.042>

Catalytic decomposition of cylindrospermopsin – one of the most dangerous toxins produced by cyanobacteria

Abstract: Cylindrospermopsin (CYN) is a worldwide distributed toxin produced by several freshwater species of cyanobacteria. The mechanism of its action is wide and includes the disruption of many processes, such as protein biosynthesis and cell divisions in both animal and plant organisms. CYN molecule has high chemical stability, and abiotic factors present in nature, such as UV irradiation, temperature, and pH, probably do not affect its structure modifications and decomposition. Taking into account the serious risk posed by CYN in a natural aquatic environment, it is very important to develop an efficient system of monitoring cyanobacterial blooms and effective methods of removing this compound from water. Unfortunately, classic methods used in sewage treatment plants or water treatment stations, such as filtration, destratification, and methods with activated carbon, are ineffective in CYN removal. An interesting alternative seems to be the induction of its decomposition by catalysts. In this work, we review the catalyst decomposition of CYN with consideration of the catalyst type, decomposition mechanisms, and products formed during this reaction.

Keywords: cylindrospermopsin (CYN); cyanobacteria; cyanotoxins; cyanobacterial blooms; catalysts; titanium dioxide