

## FOTOKATALITYCZNA DEGRADACJA TOKSYN WYDZIELANYCH DO WODY PRZEZ SINICE I JEDNOKOMÓRKOWE GLONY, A TAKŻE KOMÓREK WYBRANYCH MIKROORGANIZMÓW

ANDRZEJ MAKOWSKI, WŁADYSŁAW WARDAS

Katedra i Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej,  
Wydział Farmaceutyczny Śląskiej Akademii Medycznej, 41-200 Sosnowiec ul. Jagiellońska 4

Excessive algal growth in drinking water sources is responsible for toxin generation, and disinfection-by-product formation. In the photocatalytic degradation of organic contaminants, titanium dioxide has been found to be highly efficient in the generation of hydroxyl radicals, which are considered responsible for degradation of toxins and inactivation of water-borne microorganisms. This paper reviews the investigation about photocatalytic degradation of hepatotoxins and inactivation of bacteria, viruses and protozoan parasites.

Stacje wodociągowe napotykać na trudności związane z eksploatacją ujęć wody i sieci wodociągowej. Wynika to ze wzrastającego stopnia zanieczyszczenia wód wykorzystywanych jako źródła wody pitnej.

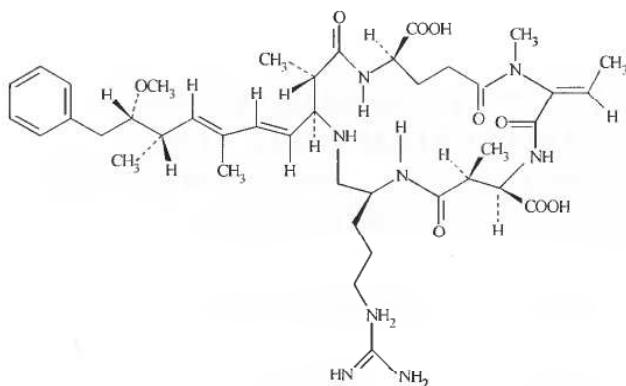
Jedną z wielu przyczyn wywołujących pogorszenie jakości wody i powodujących trudności w jej uzdatnianiu i przesyłaniu są organizmy żywe, a mianowicie bakterie, grzyby, rośliny i zwierzęta. Wpływają one na wiele cech jakości wody, w tym na jej zapach, barwę, mętność, wartość pH, zawartość substancji organicznych, zawartość azotu oraz między innymi, na stężenie toksycznych związków organicznych. Grupą ekologiczną wywierającą najbardziej niekorzystny wpływ na jakość pozyskiwanej wody do picia jest fitoplankton. Detergenty i nawozy sztuczne wywołują eutrofizację wód powierzchniowych, w wyniku czego następuje bujny rozwój fitoplanktonu. Pod względem systematycznym wśród fitoplanktonu wyróżnia się sinice, zwane cyjanobakteriami, należące razem z bakteriami do królestwa bezjądrowych (*Prokaryota*) i glony należące do jądrowych (*Eukariota*). Sinice należą do szczególnie uciążliwych organizmów, gdyż oprócz produkowania dużej ilości biomasy, wydzielają do wody bardzo toksyczne substancje. Produkcji biomasy sinic i glonów sprzyja wysoka zawartość fosforu, niedostatek rozpuszczonego w wodzie CO<sub>2</sub> oraz wysokie pH wody (Carmichael, 1994; Gajdek, 2000).

Sinice i glony mogą przetrwać okres niesprzyjających warunków w postaci spor i przetrwalników, a następnie w odpowiednich warunkach

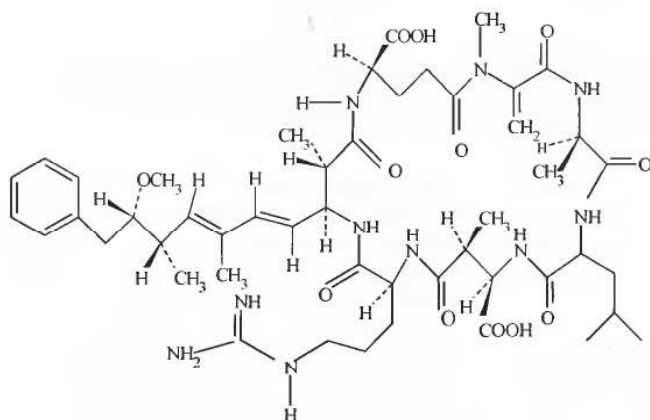
szybko osiągnąć masowy ilościowy rozwój. W tym czasie nadają one wodzie wyraźny kolor, określane mianem zakwitu. Nie ma zgodności wśród autorów co do liczebności populacji komórek glonów lub sinic, która objawia się zakwitem wody. (Fawell, Hart, James & Parr, 1993; Carmichael, Jones, Mahmood & Theiss, 1985). Jednak w czasie zakwitu liczba ich komórek zbliżyć się może do 10 mln/ml (Starmach, Wróbel & Pasternak, 1976). Nagłe zamieranie zakwitu wywołuje szereg negatywnych następstw dla zbiornika wodnego. Uwalnianie się toksyn do wody z uszkodzonych komórek sinic i glonów jest niewielkie, dopiero liza tych komórek uwalnia znajdujące się w nich toksyny, występujące głównie w obrębie tyłakoidu, nukleoidu oraz w błonie komórkowej.

Toksyny sinicowe są grupą związków o bardzo zróżnicowanej budowie chemicznej. Dzieli się je na dwie grupy: cytotoksyny i biotoksyny. Cytotoksyny nie są letalne dla ludzi i zwierząt, natomiast stosunkowo bardziej toksyczne dla glonów oraz komórek ssaków. Są to enzymy, antybiotyki i czynniki antyrakowe o skomplikowanej budowie chemicznej. Biotoksyny są silnie toksyczne dla ludzi i mogą nawet powodować efekty śmiertelne. Dzieli się je na neurotoksyny (oddziałujące na układ nerwowy) i hepatotoksyny (uszkodzające wątrobę) oraz dermatotoksyny.

Hepatotoksyny (toksyny wątrobowe) występują częściej niż neurotoksyny. Dotychczas określono budowę chemiczną około 60 mikrocystyn i nodularyn, najbardziej toksycznych przedstawicieli hepatotoksyn. Hepatotoksyny należą do peptydów



Rys. 1 Wzór strukturalny nodularyny, wytwarzanej przez sinicę *Nodularia spumigena* (wg Nawrocki i wsp., 2000).



Rys. 2. Wzór strukturalny mikrocystryny-LR, wytwarzanej przez *Microcystis aeruginosa* (wg Nawrocki J. i wsp., 2000).

o budowie cyklicznej, składają się z 5 (nodularyny) lub 7 (mikrocystryny) aminokwasów.

Hamują one aktywność fosfataz białkowych, prowadząc do kurczenia się hepatocytów (komórek wątroby) (El Saadi & Cameron, 1993; Falconer, 1996).

Komórki zaczynają się rozdzielać, a zalegająca pomiędzy nimi krew, prowadzi do miejscowych uszkodzeń wątroby i wstrząsu. Dawka letalna prowadzi do śmierci w ciągu kilku godzin, natomiast przyjmowanie małych dawek, prowadzi do

chronicznych zaburzeń funkcjonowania układu pokarmowego i wątroby (Osiecka, 1995).

Hepatotoksyny są bardzo trwale chemicznie, nie reagują z kwasami ani zasadami i nie można ich rozłożyć przez gotowanie w wodzie. W 1996 roku, w Brazylii zanotowano 50 przypadków śmiertelnego zatrucia ludzi hospitalizowanych w centrum hemodializy, wskutek bezpośredniego dostania się do ich krwiobiegu toksyn, znajdujących się w skażonej wodzie (Jochimson, Carmichael, An, Cardo, Cookson, Holmes, Autines, Demelo, Lyra,

Tabela 1. Dawki letalne (LD<sub>50</sub>) dla różnego typu toksyn w przeliczeniu na kilogram masy ciała (wg Nawrocki i wsp., 2000)

Substancja toksyczna	LD <sub>50</sub> [ug/kg]	Substancja toksyczna	LD <sub>50</sub> [ug/kg]
Cyjanek sodu	15000	Mikrocystina-LD oraz YR	68
Cyjanek potasu	10000	Toksyna grzechotnika ( <i>Crotalus sp.</i> )	60
Toksyna muchomora ( <i>Amanita muscaria</i> )	1100	Mikrocystina-LR	50
Mikrocystyna -RR	600	Nodularyna	30-50
Strychnina	500	Anatoksyna-a(s)	20
Anatoksyna-a	200	Saksitoksyna i neotaksitoksyna	10

Barreto, Azevedo & Jarvis, 1998).

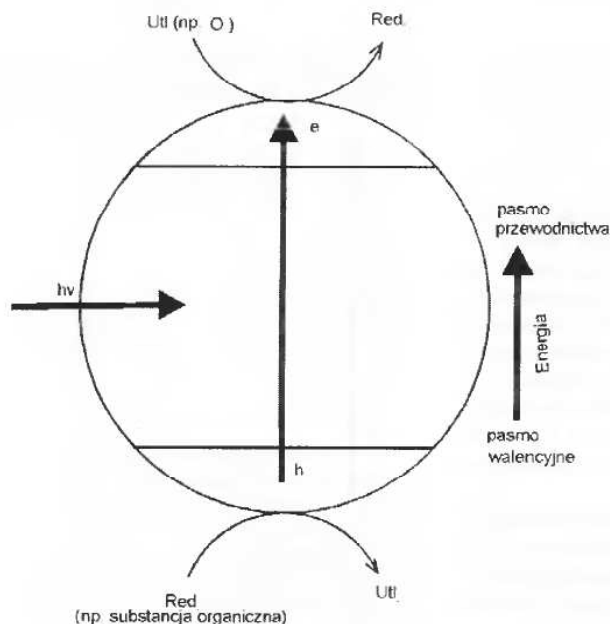
Woda spełnia bardzo ważną rolę w przenoszeniu wielu mikroorganizmów chorobotwórczych dla człowieka, w tym bakterii, wirusów i pierwotniaków (Nawrocki & Biłozor, 2000; Kawecka & Eloranta, 1994). Wirusy są bardziej odporne niż bakterie na czynniki zewnętrzne i choroby wywołane przez nie mają charakter ostrych infekcji, z wysokim procentem śmiertelności. Ponadto, w wodzie do picia mogą znajdować się cysty, lub oocysty pierwotniaków *Giardia lamblia* i *Cryptosporidium parvum* oraz jaja robaków glisty ludzkiej, owsika i włosogłówki. Charakteryzują się one dużą odpornością na warunki środowiska i proces uzdatniania wody.

#### KLASYCZNE METODY USUWANIA TOKSYN WYDZIELANYCH PRZEZ BAKTERIE I GLONY ORAZ DEGRADACJI KOMÓREK MIKROORGANIZMÓW.

Toksyny wydzielane przez bakterie i glony usuwa się w procesach koagulacji, adsorpcji, biodegradacji i mikrofiltracji (Nawrocki *et al.*, 2000) Najtrudniejszym problemem jest usunięcie mikrocyzyn, chociaż adsorpcja na węglu aktywnym jest procesem efektywnym, lecz nie prowadzi do całkowitego usunięcia tych związków. Opisano adsorpcję nodularyn na glinokrzemianach naturalnych (Miller *et al.*, 2001), w odniesieniu do mi-

krocystyny-LR adsorpcję na węglu aktywnym (Lawton *et al.*, 1998; Lambert *et al.*, 1996) oraz proces jej biodegradacji (Cousins *et al.*, 1996). Okazało się jednak, że zarówno obie metody adsorpcji nodularyn i mikrocyzyn-LR, jak i omawiana biodegradacja nie prowadzą do ich całkowitego rozkładu. W związku z tym, badano następnie wpływ szeregu różnych metod i ich kombinacji, mianowicie flokulacji, filtracji, adsorpcji na węglu aktywnym oraz ozonowania i chlorowania na usuwanie hepatotoksyn z wody. Najlepsze rezultaty uzyskano z połączenia adsorpcji na węglu aktywnym z ozonowaniem (Himberg *et al.*, 1989). Badano również degradację hepatotoksyn pod wpływem chlorowania działaniem chloru i chloraminy (Nicholson, Rositano & Burch, 1994).

Usuwanie mikroorganizmów z wody czyli jej dezynfekcja jest poważnym problemem technologicznym. Wykorzystuje się w tym celu chlorowanie, ozonowanie, napromieniowanie światłem UV, koagulację, odwróconą osmozę, biodegradację, mikrofiltrację i tzw. powolne filtrowanie. Filtracja powolna usuwa większość bakterii grupy *Coli* oraz cyst *Giardia lamblia* i jest skuteczniejsza od koagulacji. Chlorowanie wody jest skuteczne, gdyż chlor oprócz zdolności dezynfekcyjnych, działa jako silny algicyd. Dodawane są do wody wolny chlor, dwutlenek chloru, podchloryn wapnia lub chloramina. Ilość chloru potrzebna do zabicia bakterii i pierwotniaków wynosi od 0,2 mg/l do 0,5 mg/l. Niektóre gatunki glonów są bardzo od-



Rys. 3 Schemat działania TiO<sub>2</sub> w roztworze zawierającym czynniki utleniające i redukujące (wg Rajeshwar & Ibañez 1995).

porne na działanie chloru, np. *Chlorella* może przeżyć dawkę chloru 5 mg/l, działającą przez 1,5 godziny. Stosowanie dużych dawek chloru jest niewskazane, ze względu na groźne skutki uboczne. Proces chlorowania wody zawierającej fitoplankton jest istotnym źródłem trihalometanów oraz chloropochodnych innych związków organicznych, co oznacza, że nie może być prowadzony w przypadku zakwitów wody (Fawell *et al.*, 1993).

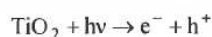
Do niszczenia bakterii, wirusów oraz cyst pierwotniaków stosuje się promieniowanie UV w szerokim zakresie UV A-C. Bakteriobójcze i mutagenne działanie promieniowania UV związane jest ze zmianami w strukturze kwasów nukleinowych, głównie DNA. Istotna jest dawka promieniowania, gdyż zastosowanie mniejszej od śmiertelnej dawki, może działać stymulująco lub bakteriostatycznie. Dawki promieniowania UV-C dla zniszczenia 90 % bakterii wynoszą od 10 J/m<sup>2</sup> do 200 J/m<sup>2</sup>, jednak dla uzdatniania wody stosuje się dawki około 400 J/m<sup>2</sup> (Nawrocki *et al.*, 2000). Wykazano, że większość bakterii oraz wirusy i cysty pierwotniaków wymagają większej dawki promieniowania UV w porównaniu z *Escherichia coli* (Hang, Ossoff, Lobe, Dorfman, Dumais, Qualls & Johnson, 1985). Badano wpływ promieniowania UV na cysty *Giardia muris* i *Cryptosporidium parvum* (Craik, Weldon, Finch, Bolton & Belosevic, 2001; Craik, Finch, Bolton & Bolosevic, 2000), oraz na sinice *Microcystis aeruginosa* (Alam, Otaki, Furumai & Ohgaki, 2001).

#### FOTOKATALITYCZNE PROCESY OKSYDACYJNE - ZASTOSOWANIE DO DEGRADACJI MIKROCYSTYN I KOMÓREK WYBRANYCH MIKROORGANIZMÓW

W procesach uzdatniania wody oprócz opisanego wcześniej ozonowania, chlorowania oraz metod fotochemicznych stosuje się i rozwija szereg innych zaawansowanych metod oksydacyjnych. Są to procesy, w których w etapie początkowym generuje się wolne, wysoce reaktywne rodniki hydroksylowe. Należą do nich, zarówno procesy fotolityczne O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV i proces Fentona (wykorzystywane także w celach technologicznych), jak i znajdujące się w stadium badań pilotowych procesy katalityczne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV i TiO<sub>2</sub>/UV.

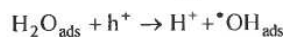
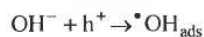
Fotokatalityczne, heterogeniczne procesy utleniania mogą przebiegać w roztworach wodnych, w których znajdują się związki, głównie tlenki o właściwościach półprzewodnikowych, a mianowicie TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, CdSe (Fox & Du-

lay, 1993; Legrini, Oliveros & Braun, 1993). Najczęściej wykorzystywany jest TiO<sub>2</sub>, gdyż oprócz zadowalających właściwości fotokatalitycznych, jest bierny chemicznie w szerokim zakresie pH. Do zapoczątkowania procesu fotokatalitycznego konieczne jest naświetlenie roztworu promieniowaniem absorbowanym przez katalizator. Półprzewodniki mają obsadzone elektronami pasmo walencyjne i nie obsadzone pasmo przewodnictwa. Pasma te są oddzielone pasmem wzbronionym, zwanym przerwą energetyczną. Absorpcja przez półprzewodnik fotonów o energiach rzędu energii pasma wzbronionego (>3,2 eV dla TiO<sub>2</sub>) powoduje przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Elektron przechodząc do pasma przewodnictwa, zostawia w paśmie walencyjnym nie obsadzony poziom energetyczny zwany dziurą h<sup>+</sup>.

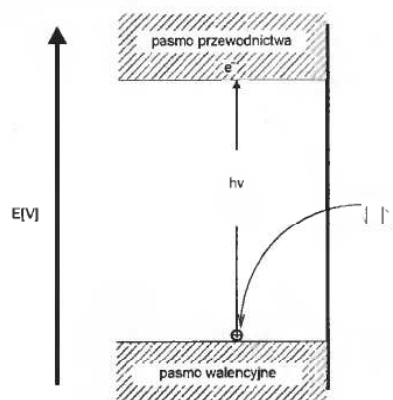


Promieniowanie o długości fali (λ) mniejszej od 400 nm, czyli również światło słoneczne (w zakresie 300 nm do 400 nm), może wzbudzać elektrony walencyjne. Jednakże, udział tego promieniowania w energii światła słonecznego wynosi zaledwie 3 % jego całkowitej energii.

Dodatnio naładowane dziury mogą generować rodniki hydroksylowe w reakcjach:

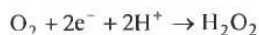
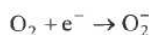


W obecności cząsteczkowego tlenu (w wodzie stężenie rozpuszczonego tlenu jest rzędu mmoli/l)



Rys. 4. Przeniesienie elektronu z cząsteczki organicznej S znajdującej się w roztworze do pasma walencyjnego półprzewodnika (Pearl, Domenech & Ollis 1997).

elektrony są wyłapywane w reakcjach:



Rodniki hydroksylowe mają najwyższy potencjał oksydacyjny (2,8 V względem normalnej elektrody wodorowej), w porównaniu z innymi substancjami stosowanymi w dezynfekcji wody, a mianowicie ozonem (2,07 V),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,78 V), HOCl (1,49 V) i chlorem (1,36 V).

Jeżeli potencjał oksydacyjny zaadsorbowanej na powierzchni półprzewodnika cząsteczki jest niższy niż potencjał dziury (2,70 V), to następuje przeniesienie elektronu do nieobsadzonego poziomu energetycznego w paśmie walencyjnym i przekształceniu cząsteczki w kationorodnik  $\text{S}^{\cdot+}$ . W przeciwnym przypadku ulega ona redukcji do anionorodnika  $\text{S}^{\cdot-}$ . Jonorodniki, jako reaktywne indywiduala chemiczne mogą ulegać dalszym reakcjom prowadzącym w konsekwencji do całkowitej mineralizacji, np. omawianych toksyn. Generowanie rodników hydroksylowych i powstawanie jonorodników są głównymi mechanizmami powodującymi fotokatalityczną degradację związków organicznych.

Metoda fotokatalityczna znalazła zastosowanie, także w degradacji toksyn wydzielanych do wody przez bakterie i jednokomórkowe glony oraz w degradacji komórek bakterii i glonów. (Lawton, Robertson, Cornish & Jaspars, 1999; Robertson, Lawton, Münch & Rouzade, 1997)

O możliwości fotokatalitycznej degradacji *Escherichia coli* (w wodzie zdejonizowanej), poddanej naświetlaniu UV w obecności  $\text{TiO}_2$  doniesiono po raz pierwszy w 1988 roku (Matsunaga, Tomada, Nakajima, Nakamura & Komine, 1988). Następnie wykazano, że degradacja *Escherichia coli* w tych warunkach, w ciągu 16 minut zachodziła w 99%. (Zhang, Scudato & Germano) W związku z tym zaproponowano *Escherichia coli* do oceny skuteczności degradacji mikroorganizmów poddanych procesom fotokatalitycznym. W procesach degradacji *Escherichia coli* wykazano ponadto, istotną rolę rodników hydroksylowych. Dodając do środowiska reakcji tiosiarczanu sodu, będącego silnym zmiataczem rodników, zaobserwowano bowiem zanik tego procesu. (Ireland & Valinierks, 1992; Ireland, Klostermann, Rice & Clark, 1993). Pogląd ten, potwierdzili inni autorzy, którzy naświetlając suspensję *Escherichia coli* ( $10^6$  komórek/ml)  $\text{TiO}_2$  światłem słonecznym, stwierdzili efekt bakteriobójczy w ciągu kilku minut (Wei, Lin, Zainal, Williams, Zhu, Kruzic &

Rajeshwar, 1994). W cytowanej pracy stwierdzono ponadto, że istotnym substratem w omawianym procesie degradacji jest tlen, fotokatalizator ( $\text{TiO}_2$ ) stosowany w nieobecności tlenu był nieaktywny. Szybkość degradacji była proporcjonalna do natężenia światła (w zakresie 180-1660  $\mu\text{Es}^{-1}\text{m}^{-2}$ ). Autorzy omawianej pracy wskazują, że właściwości bakteriobójcze  $\text{TiO}_2$  są związane z oddziaływaniem (powstających w trakcie procesu fotokatalitycznego) rodników hydroksylowych na replikację DNA w komórce, a także na modyfikacji przez te rodniki membran komórkowych (poprzez utlenianie lipidów membranowych). Zaproponowano również inny mechanizm bakteriobójczego działania  $\text{TiO}_2$ , zakładający bezpośrednie utlenianie wewnątrzkomórkowego koenzymu A (Matsunaga *et al.*, 1988).

W większości przedstawionych prac autorzy stosowali krystaliczny  $\text{TiO}_2$  o strukturze atanazu. W jednej pracy autorzy stosowali dwutlenek tytanu osadzony w postaci cienkiej warstwy na szkle (Sunada, Kikuchi, Hashimoto & Fujishima, 1998). Spreparowany w ten sposób  $\text{TiO}_2$  również wykazywał właściwości bakteriobójcze w odniesieniu do *Escherichia coli*. Ponadto, autorzy zaobserwowali, że wraz ze spadkiem ilości żywych bakterii w hodowli, wzrastało w niej stężenie pirogennych endotoksyn bakteryjnych, uwalnianych ze ścian komórkowych martwych bakterii. W trakcie prowadzenia reakcji fotokatalitycznej degradacji, w wyniku działania  $\text{TiO}_2$  następowało pękanie ścian komórkowych bakterii i wydostawanie się endotoksyn do środowiska reakcji. Bakterie były unieszkodliwiane w ciągu dwóch godzin, natomiast zanik endotoksyn był obserwowany dopiero po czterech godzinach prowadzenia procesu. Omawianych endotoksyn nie udaje się dezaktywować przy użyciu filtracji membranowej i adsorpcji na węglu aktywnym (Issekutz, 1983) i stanowią one poważny problem w medycynie i farmacji (produkcja leków).

Badano również fotokatalityczną degradację bakterii *Coliform* i wirusa *Polio 1* naświetlanych światłem słonecznym. Obserwowano, że degradacja bakterii *Coliform* następowała w czasie pięciokrotnie dłuższym niż wirusa *Polio 1*. Fakt ten kojarzono z większą szybkością dyfuzji do powierzchni fotokatalizatora wirusów, znacznie mniejszych od bakterii (Watts, Kong, Orr, Miller & Henry, 1995).

Stwierdzono, że na omawiane procesy fotokatalityczne mają wpływ, między innymi jony żelaza (II), które zwiększają szybkość powstawania rodników hydroksylowych (Legrini *et al.*, 1993). Stymulujący wpływ tych jonów stwierdzono między innymi w procesie fotokatalitycznej (z udziałem

lem  $\text{TiO}_2$ ) degradacji bakteriofaga MS 2 (Sjorgen & Sierka, 1994).

Badano również proces wzrostu hodowli jednokomórkowych glonów *Oedogonium* w obecności  $\text{TiO}_2$  lub  $\text{WO}_3$ , naświetlanych światłem słonecznym (Linkous, Carter, Locuson, Ouellette, Slatetery & Smitha, 2000). Obecność  $\text{TiO}_2$  powodowała 60 % inhibicję wzrostu hodowli w stosunku do hodowli kontrolnej. Odwrotny efekt stymulacji wzrostu hodowli obserwowano w odniesieniu do hodowli glonów *Chlorella vulgaris* (szczep A-8) w obecności aerożelu krzemionkowego (Janikowska, Makowski, Wardas & Jarzębski, 1996).

Powstawanie wysoko reaktywnych rodników hydroksylowych, o niespecyficznym działaniu może prowadzić, zarówno do usuwania toksyn z wody, jak i do unieszkodliwiania znajdujących się w niej glonów, bakterii, wirusów i pierwotniaków. Praktyczne zastosowanie metody, może się jednak wiązać z licznymi trudnościami technologicznymi, dlatego niewiele jest doniesień na ten temat. Wzmiankowano jedynie o możliwości zastosowania powyższej metody do dezynfekcji bytowych ścieków miejskich (Melian, Rodriguez, Suarez, Rendon, Campo, Arana & Pena, 2000). Pomimo tego, fotokatalityczna degradacja toksyn wydzielanych do wody przez sinice i jednokomórkowe glony, a także komórek wybranych mikroorganizmów stanowi interesującą alternatywę, jako uzupełnienie dotychczasowych metod

#### LITERATURA

- Alam M.Z.B., Otaki M., Furumai H. & Ohgaki S. (2001). Direct and indirect inactivation of microcystis aeruginosa by U-radiation. *Wat. Res.* **35**, 1008-1014.
- Carmichael W.W. (1994). The toxins of cyanobacteria. *Sci. Am.* **270**, 78-86.
- Carmichael W.W., Jones C.L.A. & Mahmood N.A., Theiss W.C. (1985). Algal toxins and water based diseases. *CRC Critical Reviews in Environmental Control* **15**, 275-313.
- Cousins I.T., Bealing D.J., James H.A. & Sutton A. (1996). Biodegradation of microcystin-LR by indigenous mixed bacterial populations. *Wat. Res.* **30**, 481-485.
- Craik S.A., Weldon D., Finch G.R., Bolton J.R., Belosevic M. (2001) Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts using medium- and low-pressure ultraviolet radiation. *Wat. Res.* **35**, 1387-1398.
- Craik S.A., Finch G.R., Bolton J.R. & Belosevic M. (2000) Inactivation of *Giardia muris* cysts using medium-pressure ultraviolet radiation in filtered drinking water. *Wat. Res.* **34**, 4325-4332.
- El Saadi O. & Cameron A.S. (1993). Illness associated with blue-green algae. *Med. J. Aust.* **58**, 792-793.
- Fawell J. K., Hart J., James H. A. & Farr W. (1993). Blue-green algae and their toxins-analysis, toxicity, treatment and environmental control. *Water Supply* **11**, 109-121.
- Falconer I.R. (1996). Potential impact on human health of toxic cyanobacteria. *Phycologia* **335**, 6-11.
- Fox A.M. & Dulay T.M. (1993). Heterogenous photocatalysis. *Chem.Rev.* **93**, 341-357.
- Gajdek P. (2000). Mikrocyстыны sinic w zbiornikach wodnych. *Wiadomości Chemiczne.* **54**, 637-650.
- Hang J.C.H., Ossoff, S.F., Lobe D. C., Dorfman M.H., Dumois C.M., Qualls R.G. & Johnson I.D. (1985). UV inactivation of pathogenic and indicator microorganisms. *Appl. Envir. Microbiol.*, **49**, 1361-1365.
- Himberg K., Keijola A.M., Hiisvirta L., Pyysalo H. & Sivonen K. (1989). The effect of water treatment processes on the removal of hepatoxins from Microcystis and Oscillatoria cyanobacteria: A laboratory study. *Wat. Res.* **23**, 979-984.
- Ireland J.C., Klostermann O., Rice E. & Clark R. (1993). Inactivation of Escherichia coli by titanium dioxide photocatalytic oxidation. *Applied Environ. Microbiol.* **59**, 1668-1670.
- Ireland J.C. & Valinierks J. (1992). Rapid measurements of aqueous hydroxyl radical concentration in steady-state  $\text{HO}^\bullet$  flux systems. *Chemosphere.* **25**, 383-396.
- Issekutz A.C. (1983). Removal of gram-negative endotoxin from solutions by affinity chromatography. *J. Immunol. Methods* **61**, 275-281.
- Janikowska G., Makowski A., Wardas W. & Jarzębski A. (1996). Wpływ aerożelu krzemionkowego na wzrost hodowli *Chlorella vulgaris* w środowisku wodnym. *Komunikat PTCh i SITPCh*. Poznań.
- Jochimson E.M., Carmichael W.W., An J.S., Cardo D.M., Cookson S.T., Holmes C.E.M., Autines M.B.D., Demelo D.A., Lyra T.M., Barreto V.S.T., Azevedo S.M.F.O. & Jarvis W.R. (1998). Liver failure and death after exposure to microcystins at a hemodialysis center in Brazil. *New.J.Med.* **338**, 873-878.
- Kawecka B. & Eloranta P.V. (1994). *Zarys ekologii glonów wód słodkich i środowisk lądowych*. PWN., Warszawa.
- Lambert W.T., Holmes C.F.B & Hruddy S.E. (1996). Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment. *Wat. Res.* **30**, 1411-1422.
- Lawton L.A., Cornish B.J.A. & MacDonald A.W.R. (1998). Removal of cyanobacterial cells from drinking water using domestic water filters. *Wat. Res.* **32**, 633-638.
- Lawton L.A., Robertson P.K.J., Cornish B.J.P.A. & Jaspars M. (1999). Detoxification of microcystins (Cyanobacterial hepatoxins). using  $\text{TiO}_2$  photocatalytic oxidation. *Environ. Sci., Technol.* **33**, 771-775.
- Legrini O., Oliveros E. & Braun A.M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chem.Rev.* **93**, 671-698.
- Linkous C.A., Carter G.J., Locuson D.B., Ouellette A.J., Slattery D.K. & Smitha L.A. (2000). Photocatalytic inhibition of algae growth using  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  and co-catalyst modification. *Environ Sci. Technol.* **34**, 4754-4758.
- Matsunaga T., Tomada R., Nakajima T., Nakamura N.

- & Komine (1988). Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders. *Appl. Environ. Microbiol.* **54**, 1330-1333.
- Melian J.A.H., Rodsigues J.M.D., Suarez A.V. Rendon E.T., Canipo C.V. Arana J. & Pena J.P. (2000). The photocatalytic disinfection of urban waste waters. *Chemosphere*. **41**, 323-327.
- Miller M. J., Critchley M.M., Hutson J. & Fallowfield H.I. (2001). The adsorption of cyanobacterial hepatotoxins from water onto soil during batch experiments. *Wat. Res.* **35**, 1461-1468.
- Nawrocki J., Biłozor S (2000). *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*. PWN, Warszawa.
- Nicholson B.C., Rositano J. & Burch M.D. (1994). Destruction cyanobacterial peptide hepatotoxins by chlorine and chloramine. *Wat. Res.* **28**, 1247-1303.
- Osiecka R. (1995). Mutageniczne i cytostyczne działanie toksyn sinicowych. *Biblioteka Monitoringu Środowiska*, Łódź, 111-124.
- Pearl J., Domenech X. & Ollis D.F. (1997). Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **70**, 117-135.
- Rajeshwar K. & Ibañez J.G. (1995). Electrochemical aspects of photocatalysis application to detoxification and disinfection scenarios. *J. Chem. Education* **72**, 1044-1049.
- Robertson P.K.J., Lawton L.A., Münch B. & Rouzade J.J., (1997). *J. Chem. Soc. Commun.* **4**, 393-394.
- Sjorgen J.C. & Sierka R.A. (1994). Inactivation of phage MS2 by iron-aided titanium dioxide photocatalysis. *Appl. Environ. Microbiol.* **60**, 344-347.
- Starmach K., Wróbel S. & Pasternak K. (1976). *Hydrobiologia*, PWN, Warszawa.
- Sunada K., Kikuchi Y., Hashimoto K. & Fujishina A. (1998). Bactericidal and detoxification effects of TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 726-728.
- Watts R., Kong S., Orr M.P., Miller G.C. & Henry B.E. (1995). Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent. *Wat. Res.* **29**, 95-100.
- Wei Ch., Lin W.Y., Zainal Z., Williams N.E., Zhu K., Kruzic A.P., Smith R.L. & Rajeshwar K. (1994). Bactericidal activity of TiO<sub>2</sub> photocatalyst in aqueous media, toward solar assisted water disinfection system. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 934-938.
- Zhang P., Scudato R.J. & Germano G. (1994). Solar inactivation of Escherichia coli in aqueous using TiO<sub>2</sub> as catalyst. *Chemosphere* **28**, 607-611.