



Fioriture tossiche: un approccio integrato per la gestione di acque a rischio di contaminazione da cianotossine

In Italia sono periodicamente segnalati fenomeni di eutrofizzazione tossica con implicazioni sanitarie non solo per la balneazione, ma soprattutto per l'uso potabile e irriguo dei grandi bacini idrici. Lo sviluppo di soluzioni tecnologiche innovative attraverso l'integrazione di tecniche di monitoraggio e di trattamento di acque interessate dal fenomeno delle fioriture tossiche contribuisce alla gestione efficiente e sostenibile della risorsa idrica

DOI 10.12910/EAI2016-048

di Maria Sighicelli, Loris Pietrelli, Valentina Iannilli e Patrizia Menegoni, ENEA

I cianobatteri, organismi procari fotosintetizzanti noti anche come alghe blu-verdi, sono naturalmente presenti nei corpi d'acqua. Il loro sviluppo è legato a determinate condizioni climatiche e a particolari caratteristiche idrogeochimiche dei bacini. La crescente eutrofizzazione dei corpi idrici, dovuta all'aumento delle immissioni

di nutrienti di origine antropica, ha favorito la loro crescita anche a livelli elevati, con la conseguente formazione di fioriture spesso associate a produzione di sostanze tossiche. Queste ultime, note come *cianotossine*, si diversificano per proprietà chimiche e attività biologica e sono rilasciate nell'ambiente, principalmente per rottura di cellule senescenti, alle

quali l'uomo può essere esposto attraverso diverse vie.

Cosa sono le fioriture cianotossiche

Alcuni autori, negli ultimi anni, legano esplicitamente l'aumento della presenza dei cianobatteri al riscaldamento globale, che agirebbe come

Molecole tossiche: le Microcistine

Le cianotossine sono i prodotti del metabolismo secondario di numerose specie di cianobatteri. Tra queste, le microcistine (MCs), la cui struttura è formata essenzialmente da eptapeptidi monociclici (Figura 1), sono una famiglia di composti di cui finora si conoscono più di settanta isomeri. La struttura generale delle MCs è costituita da tre D-amminoacidi (D-alanina, D-eritro-β-metilaspártato e D-glutammato), dalla N-metildeidro-alanina, dall'Adda, un amminoacido aromatico caratteristico dei cianobatteri, e da due L-amminoacidi variabili, la cui natura identifica i diversi congeneri conosciuti. L'amminoacido Adda è essenziale per la caratteristica attività biologica delle tossine, infatti, la tossicità scompare completamente se si effettua l'ozonolisi di tale gruppo, mentre gli isomeri geometrici dell'Adda non presentano attività biologica: in generale, quasi tutte le modificazioni a carico dell'Adda generano composti non o molto poco tossici [2]. Le più diffuse sono: la MC-LR, la MC-RR e i suoi due/tre epimeri più frequenti, la MC-YR e la MC-LA. A causa dell'elevata tossicità, per alcune di queste il valore guida indicato dall'OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità) per le acque destinate al consumo umano è di 0,001 mg/L. Le MCs sono molecole molto resistenti, a causa della

loro struttura ciclica: sono resistenti all'autoclave se l'ambiente è neutro; resistono alla bollitura, al forno a microonde e alla maggioranza degli enzimi digestivi. Solo l'idrolisi acida (per 24 h) riesce a ridurne la tossicità del 50% [1]. Le MCs sono caratterizzate da pesi molecolari che possono variare da 500 a 4000 Da, anche se la maggior parte delle MCs ha peso molecolare tra 900 e 1100 Da.

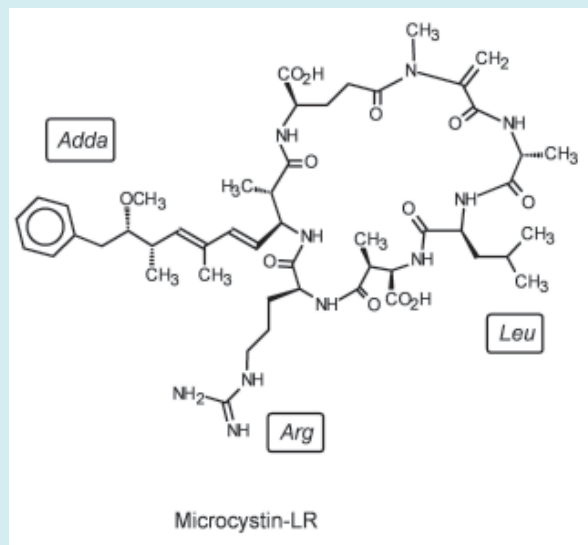
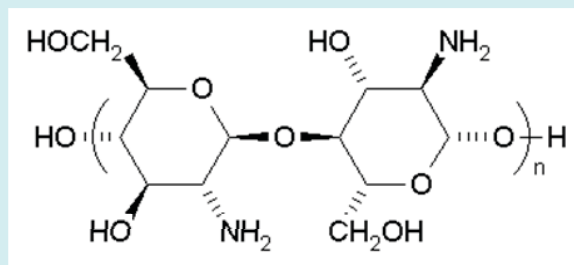


Fig. 1 Struttura della microcistina MC-LR

Biopolimeri: potenzialità del Chitosano

Il chitosano, la cui struttura è riportata in Figura 2, è un polimero naturale ottenuto industrialmente dalla deacetilazione della chitina, un polimero lineare dell'acetilamino-D-glucosio contenente gruppi funzionali amminici e ossidrili, che rappresenta il secondo polimero più abbondante in natura dopo la cellulosa. Grazie alla notevole abbondanza della chitina (ad esempio contenuta nei gusci di crostacei provenienti dagli scarti delle industrie alimentari) il chitosano è un materiale piuttosto economico, non è tossico, è biocompatibile e biodegradabile e presenta anche proprietà antibatteriche.



catalizzatore per le fioriture di cianobatteri. La loro presenza nelle acque può quindi determinare cambiamenti nella struttura dell'ecosistema e problemi nell'utilizzo della risorsa idrica da parte dell'uomo.

Fioriture cianotossiche a carico di alcune specie quali *Microcystis aeruginosa*, *Planktothrix rubescens*, *Anabaena flos-aquae* e altre specie produttrici di tossine sono segnalate da decenni in tutto il mondo. In Italia, diverse Regioni sono interessate da questo fenomeno. Anche nel Lazio, le acque dei laghi di Vico, Albano e Nemi, sono soggette a periodiche fioriture del cianobatterio noto con il nome di alga rossa, *Planktothrix rubescens*, come rilevato dall'Istituto Superiore di Sanità [1].

Allo stato attuale delle conoscenze del fenomeno in esame, si prevede un forte incremento delle attività di ricerca riguardanti la gestione delle acque contaminate da patogeni tossici. Limitare il fenomeno delle fioriture tossiche è strettamente legato a complesse e lunghe azioni di risanamento ambientale e di riduzione/

revisione delle attività antropiche che impattano sul territorio. Per affrontare il problema delle fioriture occorre, quindi, adottare strategie di gestione integrata, con misure opportune, a basso costo e funzionali alle procedure d'intervento per la gestione efficiente della risorsa idrica.

Nei nostri laboratori particolare attenzione è stata posta nello sviluppo e implementazione di metodi di trattamento per la rimozione sia di cianobatteri sia di cianotossine, utilizzando polimeri naturali a basso costo come il chitosano, e nella definizione di protocolli di diagnostica attraverso l'integrazione di tecniche innovative di monitoraggio delle acque. Il presente lavoro, quindi, vuole essere un contributo alla conoscenza del fenomeno delle fioriture cianotossiche e fornire una possibile soluzione di approccio integrato derivante dalle attività fin qui svolte dal nostro gruppo di ricerca.

Tra le numerose applicazioni di

questo polimero in campo medico, cosmetico e alimentare risulta di notevole interesse il suo impiego nell'ambito della depurazione delle acque vista la sua capacità di rimuovere numerose sostanze inquinanti. In particolare, il chitosano è stato sperimentato con successo nella rimozione di metalli e coloranti [3] e delle proteine, poiché i gruppi amminici e idrossilici presenti nel polimero funzionano rispettivamente come siti di coordinazione e come siti di attrazione elettrostatica per ioni e molecole. Inoltre, grazie alla sua struttura molecolare, il chitosano presenta un'alta affinità con varie classi di composti, quali ad esempio i prodotti del metabolismo secondario di cianobatteri [4]. Per migliorare le sue capacità meccaniche, il materiale, solitamente in forma di *flakes*, può essere trattato con vari agenti leganti, come ad esempio la glutaraldeide, fino a ridurlo in forma di membrane o di perle alterandone solo leggermente la capacità di adsorbimento. Il chitosano e la chitina non sono i soli polimeri

naturali utilizzabili, altri polisaccaridi quali xantano, carraginanano ecc. hanno le stesse potenzialità e sono stati pertanto testati nell'ambito delle attività di ricerca.

Soluzioni tecnologiche innovative per il trattamento delle microcistine

Impianti specifici in funzione per il trattamento delle acque contaminate da cianobatteri non esistono. Nella letteratura scientifica sono riportate prove in scala laboratorio/pilota di trattamenti convenzionali (coagulazione, flocculazione, filtrazione) in grado di rimuovere i cianobatteri, ma il loro utilizzo può determinare la rottura delle cellule con il conseguente rilascio di cianotossine. Processi di coagulazione e flocculazione, inoltre, richiedono l'impiego di reagenti chimici con il conseguente problema della salubrità dell'acqua destinata alla potabilizzazione. L'ossidazione chimica può distruggere le cellule, le cianotossine e altri composti presenti nell'acqua, pertanto, non essendo un processo selettivo, risulta difficile dosare i prodotti con conseguenti rischi per la salute (abbondanza di radicali ricombinabili fra loro).

La presenza, nelle cianotossine, di gruppi ossidrilici, amminici e carbossilici facilita l'adsorbimento su materiali quali carbone, ossidi metallici, argille ecc. Anche la microfiltrazione (MF) e l'ultrafiltrazione (UF) possono essere impiegate per la rimozione dei cianobatteri [4], alcuni studi, invece, prevedono differenti operazioni unitarie accoppiate tra loro. La filtrazione tangenziale a membrana, diffusa e utilizzata ormai da decenni anche nel trattamento delle acque potabili, consente la rimozione dei ciano-

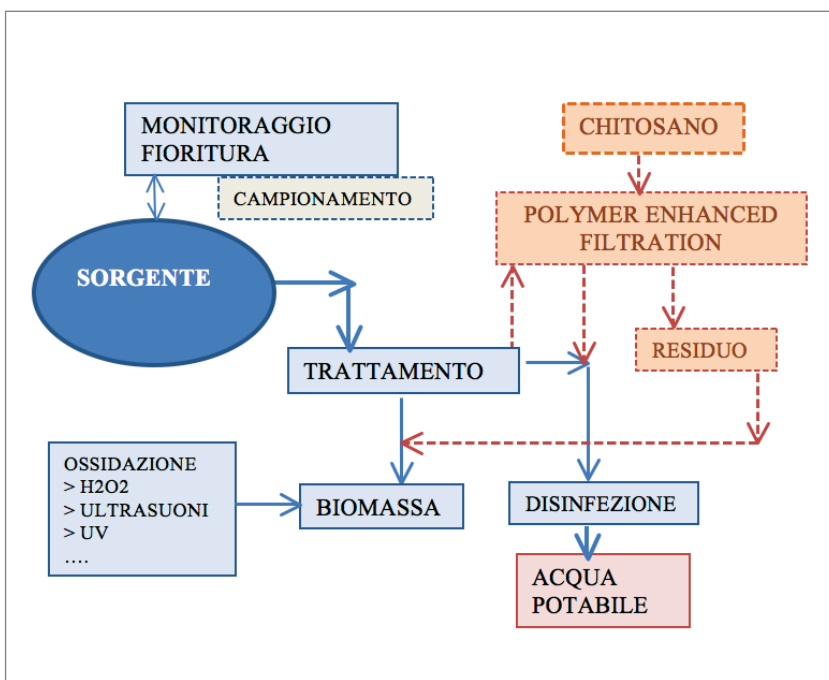


Fig. 3 Schema di processo integrato per la gestione del fenomeno "cianotossine"

batteri dalle acque. Considerando le dimensioni medie delle MCs, la nanofiltrazione (NF) (cut-off 1 nm - 1000 Da, pressione di esercizio 10-30 bar) è adatta alla rimozione anche delle tossine più piccole, sebbene l'uso della NF comporti costi di gestione legati soprattutto al *fouling* quando la concentrazione delle MCs diventa maggiore di 100-200 ppb. L'integrazione del processo NF con la flottazione determina benefici nella gestione del *fouling*. Il ricorso all'UF (cut-off 10^3 - 10^6 Da e pressione di esercizio <10 bar) permetterebbe solo parzialmente la rimozione delle tossine a meno di non adsorbire le tossine più piccole su un adsorbente specifico. In quest'ottica, lo sviluppo di un nuovo processo di *polymer enhanced filtration* (PEF) caratterizzato da basso consumo energetico, assenza di reagenti chimici nocivi, risulta particolarmente innovativo quando

destinato alla rimozione di cianobatteri e cianotossine. Sfruttando il fenomeno dell'adsorbimento su un polimero naturale aumentano le dimensioni del composto da rimuovere e quindi si impiegano *cut-off* maggiori: più basse sono le pressioni operative del processo, più sono contenuti i costi di impianto e di esercizio.

Diagnostica e monitoraggio della risorsa idrica

Diagnostica e monitoraggio sono funzionali alla gestione efficiente e sostenibile della risorsa idrica. Parallelamente alle fasi di studio e sviluppo del processo di trattamento, è necessaria un'attività di laboratorio con analisi di screening dei popolamenti algali e di determinazione analitica delle cianotossine. In tal modo è possibile intervenire, già in fase di captazione, mitigando il

rischio e contribuendo inoltre all'identificazione della soluzione tecnologica ottimale da adottare. In particolare, l'attività di controllo nei processi di trattamento e distribuzione delle acque è ostacolata dalla scarsa conoscenza della correlazione tra presenza e concentrazione di cianobatteri e produzione di cianotossine. A ciò vanno inoltre aggiunte le difficoltà analitiche nella determinazione accurata delle cianotossine, sia a livello intracellulare sia in fase libera nelle acque. La possibilità di integrare i numerosi aspetti riguardanti le analisi chimico-fisiche e biologiche previste nei programmi di monitoraggio regionali e in presenza di fenomeni di fioriture, permette la gestione del problema *in situ* e in continuo lungo la filiera idrica. Un altro aspetto da non sottovalutare è quello tossicologico esaminato attraverso la conduzione

di test su invertebrati acquatici utilizzando l'acqua prima e dopo trattamento.

L'insieme delle soluzioni analitiche proposte, l'integrazione e la correlazione dei dati spettrali e molecolari, consente di controllare contemporaneamente l'efficacia del processo nell'eliminazione delle cianotossine e l'eventuale presenza di sottoprodotti, difficilmente individuabili con le procedure analitiche standard.

Ipotesi di processo

Sebbene l'approccio integrato al problema preveda azioni preventive, tra cui la riduzione dell'apporto di nutrienti nei bacini idrici e l'eliminazione di eventuali aree stagnanti, un'ipotesi di processo razionale deve prevedere una fase di *early warning* ed una fase di rimozione delle cianotossine.

In Figura 3 è schematizzato il processo sviluppato per rispondere alle esigenze delle amministrazioni locali al fine di contribuire alla gestione delle acque a rischio di contaminazione [5]. Lo schema prevede un sistema di monitoraggio integrato, collegato a una sezione di processo, basata sulla *Polymer enhanced filtration*, attivabile in caso di presenza di cianotossine rilevate attraverso campionamenti dell'acqua grezza. In base alle prime prove sperimentali, eseguite con chitosano (3 g/L) e microcistina (MC-LR), i risultati finora ottenuti sono incoraggianti. In particolare, utilizzando un semplice filtro da 10 kDa è stato possibile rimuovere la cianotossina dal campione di acqua [5]. L'utilizzo di polimeri naturali economici e alternativi a materiali di sintesi chimica consentirebbe, inoltre, una maggiore riduzione dei costi di smaltimento.

BIBLIOGRAFIA

1. Rapporto ISTISAN 05/29: "Diffusione delle fioriture algali tossiche nelle acque italiane: gestione del rischio ed evidenze epidemiologiche"
2. M.E. van Apeldoorn, H.P. van Egmond, G.J.A. Speijers, G.J.I. Bakker (2007), "Toxins of cyanobacteria", *Mol. Nutr. Food Res.*, 51, 7-60
3. L. Pietrelli, I. Francolini, A. Piozzi (2015), "Dyes Adsorption from Aqueous Solutions by Chitosan". *Sep. Sci. Techn.*, 50, 1101-1107
4. D.C. Tran, S. Duri, A. Delneri, M. Franko (2013), "Chitosan-cellulose composite materials: Preparation, Characterization and application for removal of microcystin". *J. Haz. Mat.* 252-253: 355
5. M. Sighicelli, V. Iannilli, L. Pietrelli, F. Lecce, P. Menegoni (2016), "Toxic Cyanobacteria in drinking water: early detection and treatment process proposal". *XVI Giornata mondiale dell'acqua 2016*. Convegno Accademia dei Lincei: "Inquinamento antropico e suoli in Italia". Roma 21/03/2016