

# Foro sobre Mitigación de Eutrofización y Taller sobre Cianobacterias

Cianotoxinas. Estado de situación actual en Argentina. Métodos de remoción en ambientes y plantas potabilizadoras

Leda Giannuzzi

Área Toxicología General, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,  
Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA)

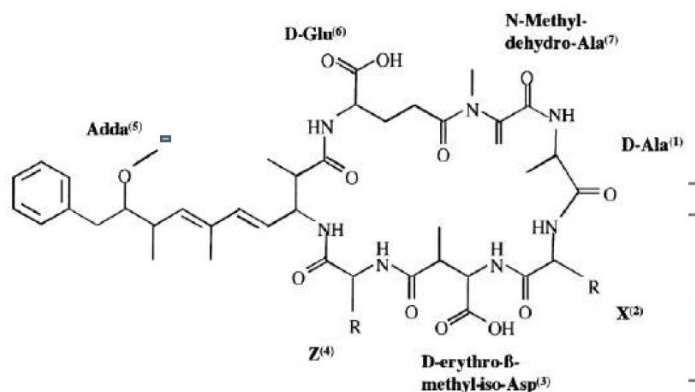
[leda@biol.unlp.edu.ar](mailto:leda@biol.unlp.edu.ar)

27, 28 y 29 de noviembre de 2019  
Complejo Hidroeléctrico de Salto Grande  
Argentina-Uruguay  
[www.saltogrande.org/jece](http://www.saltogrande.org/jece)

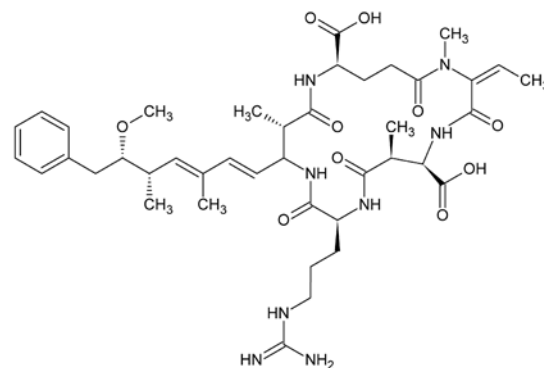
# cianotoxinas

Intoxicaciones letales, agudas y crónicas en animales y humanos. dermatitis, problemas en las conjuntivas y por ingesta, pueden provocar diarreas, gastroenteritis, hepatoenteritis e incluso en casos extremos ocasionar la muerte.

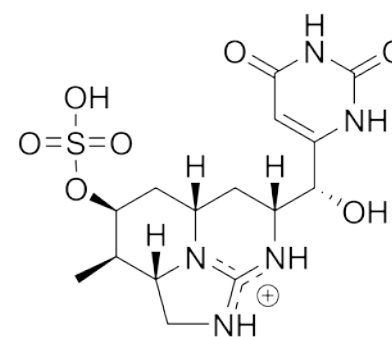
## Hepatotoxinas: Microcistinas,



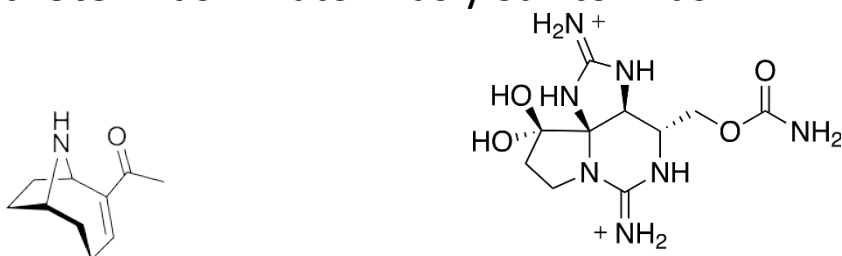
## Nodularinas



## Cylindrospermopsinas

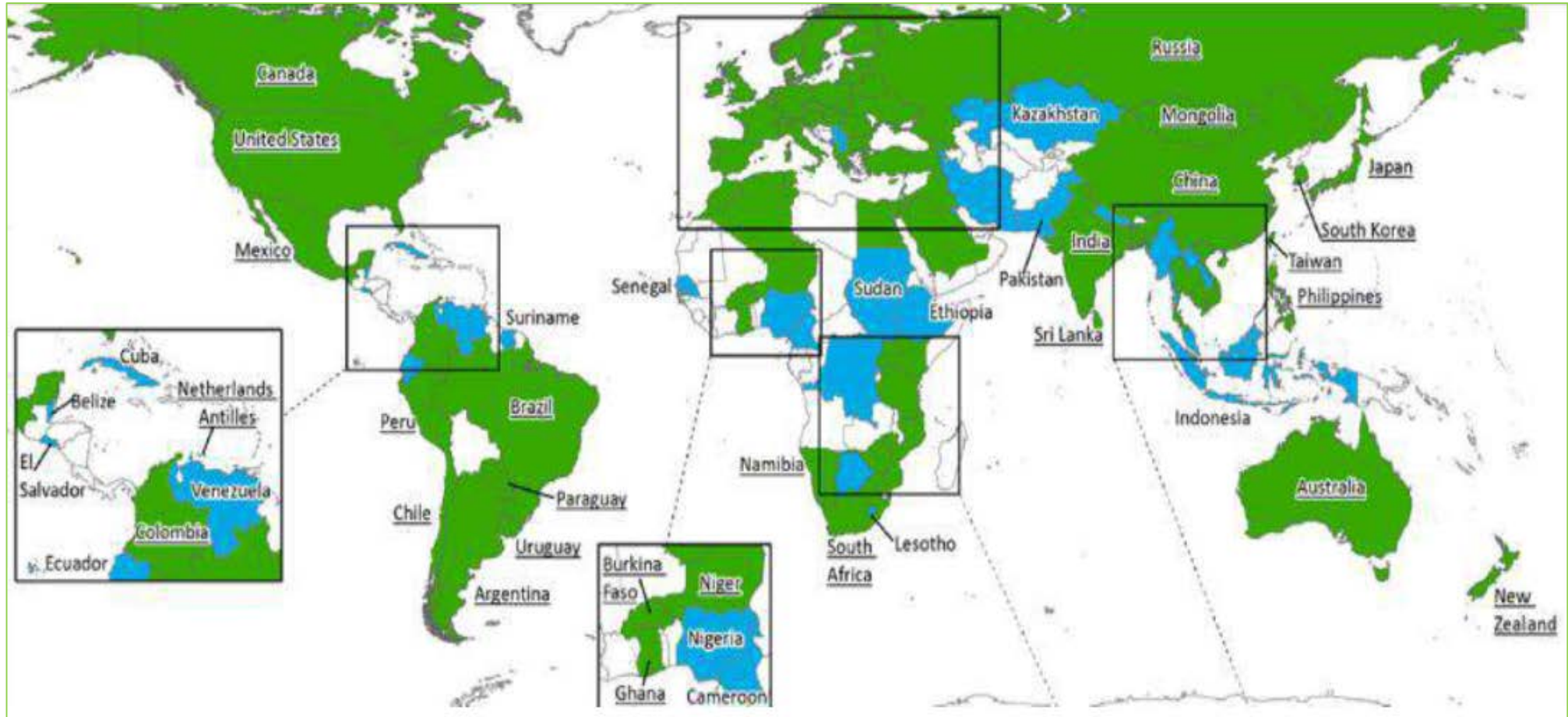


## Neurotoxinas: Anatoxinas y Saxitoxinas



Metabolitos tóxicos identificados sintetizados por diversos géneros de cianobacterias, órganos blanco primarios en humanos

Grupo de toxinas y toxinas	Principal órgano blanco en mamíferos	Géneros de cianobacteria productoras de toxinas
<b>Péptidos cíclicos</b>		
Microcystinas	Hígado	<i>Microcystis, Anabaena, Planktothrix (Oscillatoria), Nostoc, Hapalosiphon, Anabaenopsis</i>
Nodularina	Hígado	<i>Nodularia</i>
<b>Alcaloides</b>		
Anatoxina-a	Sinapsis colinérgicas	<i>Anabaena, Planktothrix (Oscillatoria), Aphanizomenon</i>
Anatoxina-a(S)	Sinapsis colinérgicas	<i>Anabaena</i>
Aplysiatoxins	Piel	<i>Lyngbya, Schizothrix, Planktothrix (Oscillatoria)</i>
Cylindrospermopsinas	Hígado	<i>Cylindrospermopsis,, Aphanizomenon, (Umezakia)</i>
Lyngbyatoxin-a,	Piel, tracto gastrointestinal	<i>Lyngbya</i>
Saxitoxinas	Axones neuronales, inhibe la conducción del impulso nervioso	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Lyngbya, Cylindrospermopsis</i>
Lipopolisacáridos (LPS)	Potencial irritante, afecta cualquier tejido expuesto	Todas

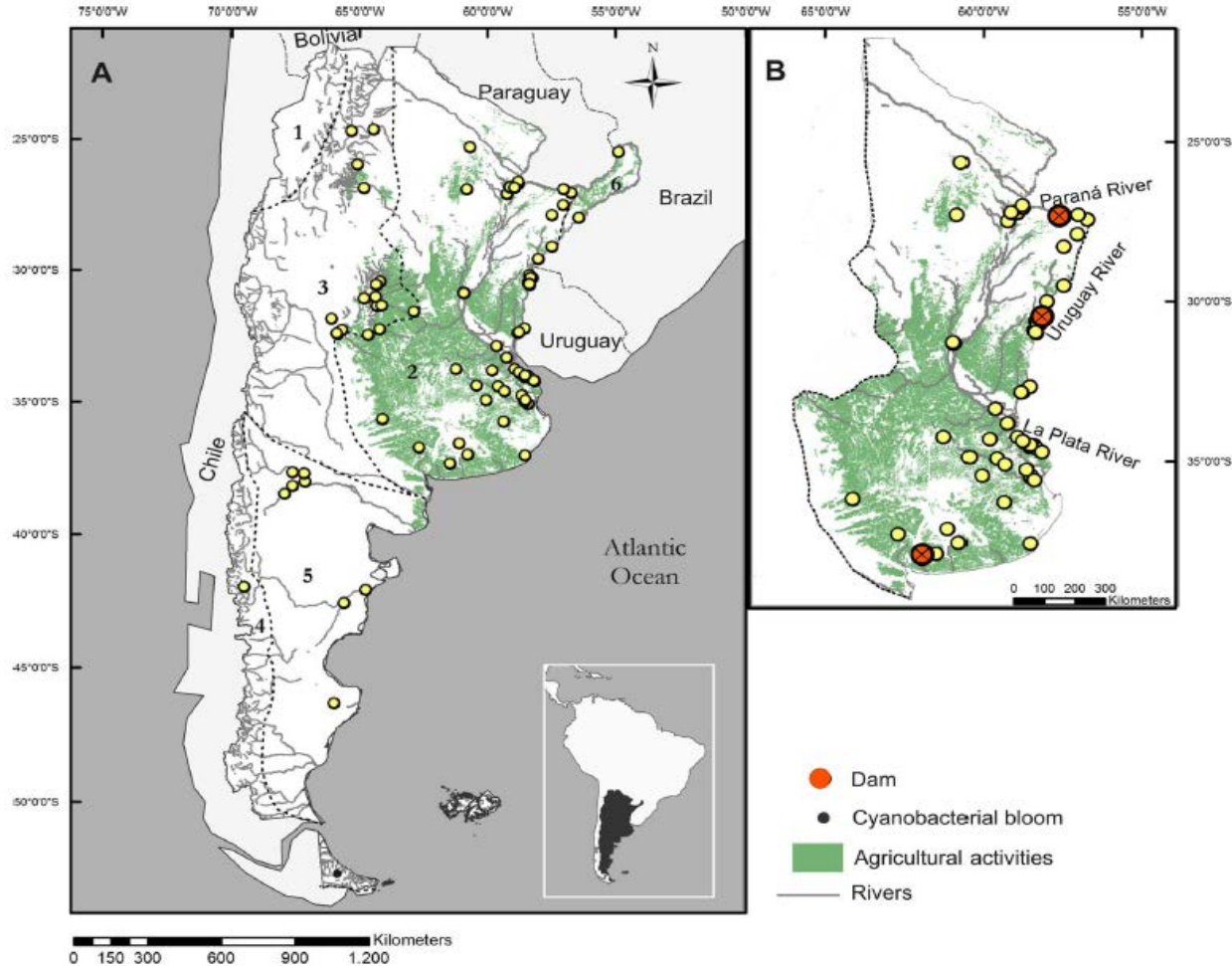


Registro de floraciones de *Microcystis* y Microcistinas en la bibliografía de 257 países. El color blanco indica que no se encontró datos bibliográficos. El azul indica aparición de floraciones y el verde indica países y regiones con datos de floraciones y Microcistinas (Harke y col., 2016).

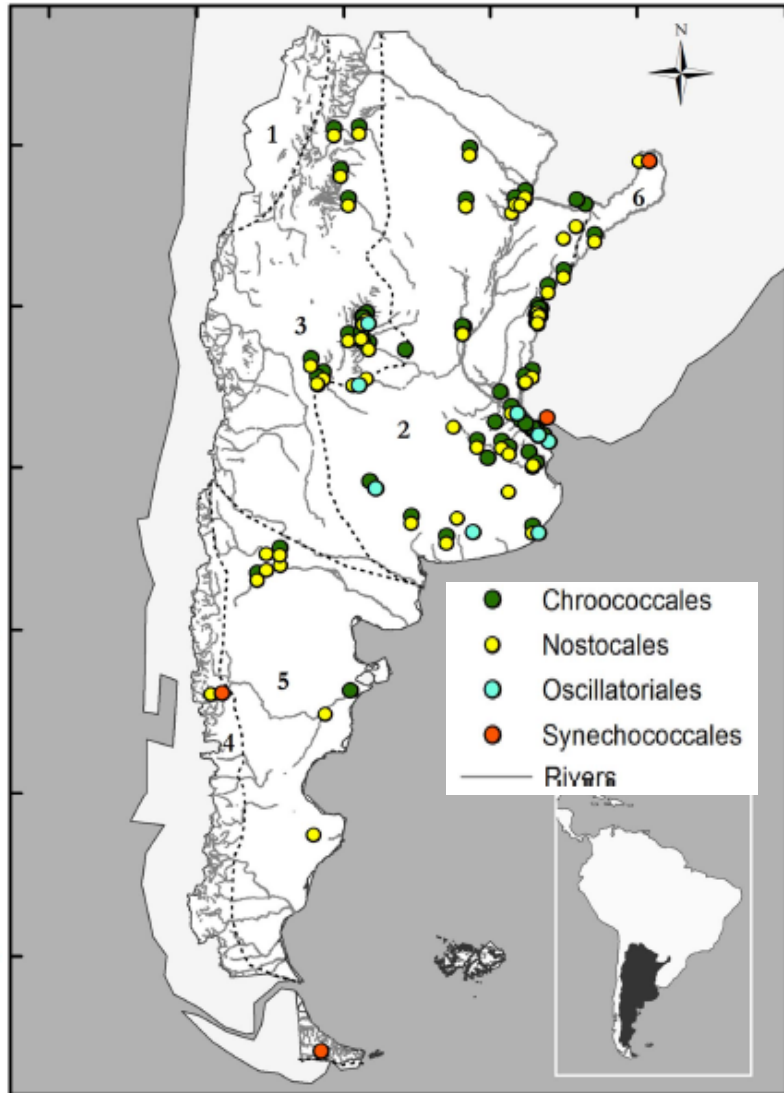


# Bloom-forming cyanobacteria and cyanotoxins in Argentina: A growing health and environmental concern

Anabella Aguilera<sup>a</sup>, Signe Haakonsson<sup>b</sup>, María Victoria Martín<sup>a</sup>, Graciela L. Salerno<sup>a,\*,1</sup>, Ricardo O. Echenique<sup>c,1</sup>

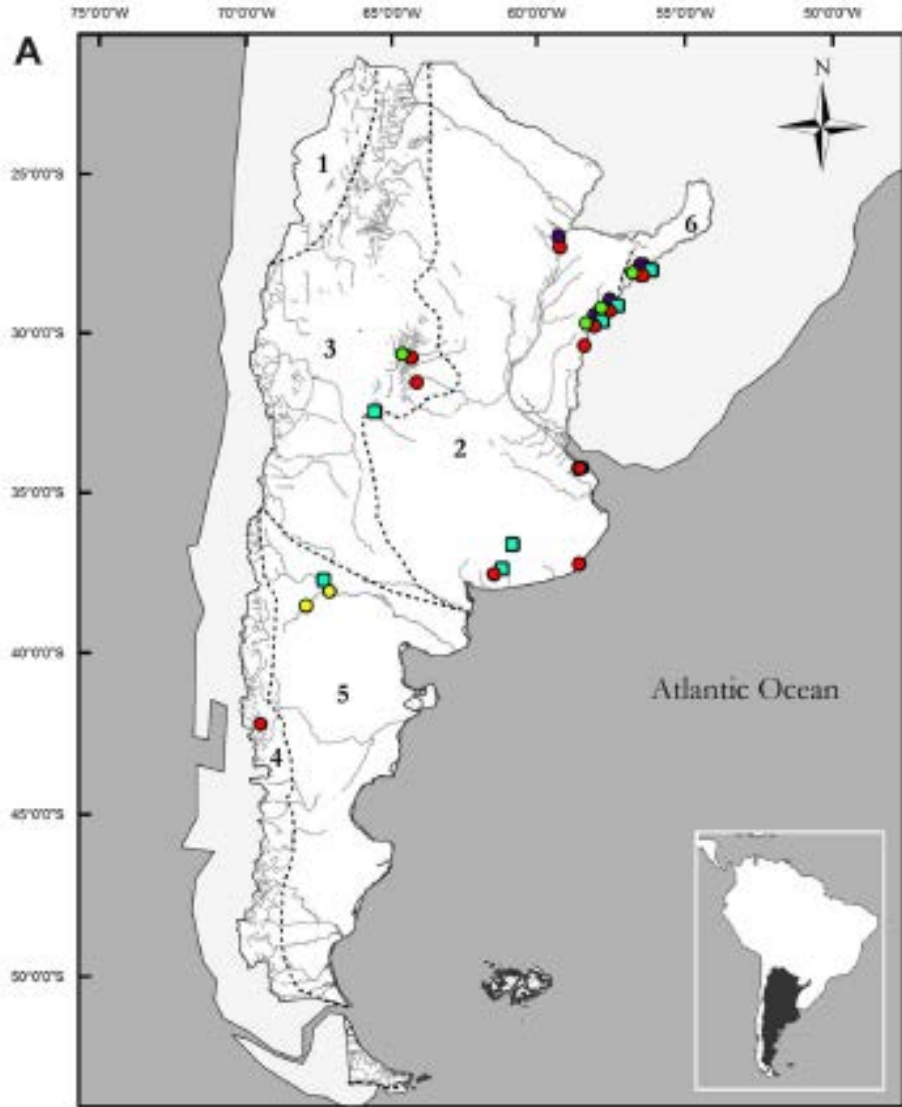


Distribución de reportes de florecimientos cianobacterias (1941-2014)

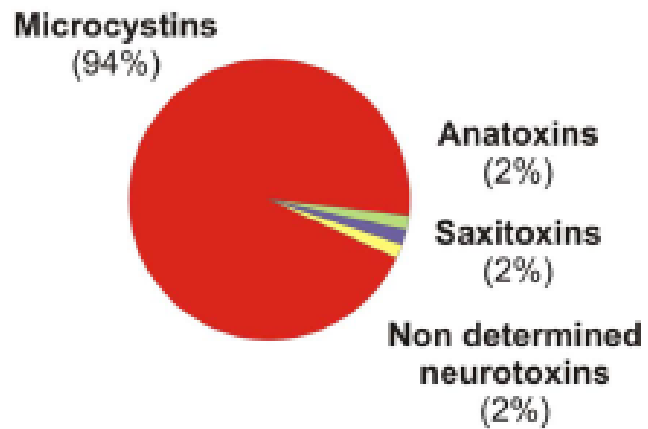


Distribución de órdenes taxonómicas de cianobacterias en cuerpos de agua dulce argentinos.

Especies toxigenicas encontradas en cuerpos de agua:  
Nostocales, Chroococcales,  
Synechococcales y Oscillatoriales



## Cianotoxinas en cuerpos de agua dulce argentinos reportados entre 1995 y 2014.



Contribución relativa de diferentes cianotoxinas (n = 118 informes).



# Cianotoxinas registrados en cuerpos de agua

Cuerpo de agua	Región limnológica	Nombre del cuerpo de agua	usos	Máxima cantidad (µg/L)
Ríos	Chaco pampeana	Río de la Plata	SA, Rec, P	MC-LR: 8,6 (agua de red)
		Río Salado	SA, Rec, P	SXT:105
		Río Uruguay	SA, Rec, P	MC:0,6, SXT:0,31, ANT:0,05
		Río Paraná	SA, Rec, P	MC-LR: 1,9, MC-RR: 1,23, MC-Dleu:37,7
	Patagonia	Limay	SA, Rec, P	Posible neurotoxina (ratón)
Represas	Chaco pampeana	Paso de las Piedras	SA, Rec, P	MC:0,170
		San Roque	SA, Rec, P	MC:920 (LR, RR, YR), ANTX:0,0066
		Piedras Moras	SA, Rec, P	MC: 0,23
		Los Molinos	SA, Rec, P	MC
		Salto Grande	SA, Rec, P	MC-LR: 48,6 (intoxicación aguda)
	Patagonia	Ramos Mexia	SA, Rec, P	Posible neurotoxina (ratón)
Lagos	Chaco-pampeana	De los Padres	SA, P	MC <sub>total</sub> :7,60 (LR:0,32, RR:12,3, LA:2,14, YR:0,13)
	Patagonia	Lago Zeta	SA, P	MC-LR, MC-RR, MC-YR

# Valores de microcistina en muestras correspondientes a las tres condiciones de monitoreo



**Intendencia de Montevideo**

Desarrollo Ambiental

SERVICIO DE EVALUACIÓN DE LA CALIDAD Y CONTROL AMBIENTAL

Muestreo	N	Media	Mediana	Percentil 75	Mínimo	Máximo
S/Floraciones	19	0,26	0,15	0,15	0,15	1,24
Presencia	19	4,3	0,43	0,86	0,15	68,2
Espuma	3	2425,5	265,1	6806,8	204,5	6806,8

**Tabla 4.6.** Valores de microcistina ( $\mu\text{g/L}$ ) en muestras correspondientes a las tres condiciones de monitoreo (Muestreos sin floraciones, Muestreos con presencia sin espuma y Muestreos con espuma cianobacteriana). N (número de análisis). Los valores inferiores a  $0,3 \mu\text{g/L}$  se encuentran por debajo del límite de detección del método.

*Microcystis* sp. (Chroococcales): cianobacterias causantes de floración más frecuentes en los cuerpos de agua argentinos (n = 203, 49%), y se encontraron particularmente como el género dominante en ríos y arroyos subtropicales y templados (n = 110, 67%)



# Riesgo de exposición asociado con biomasa cianobacteriana en agua dulce

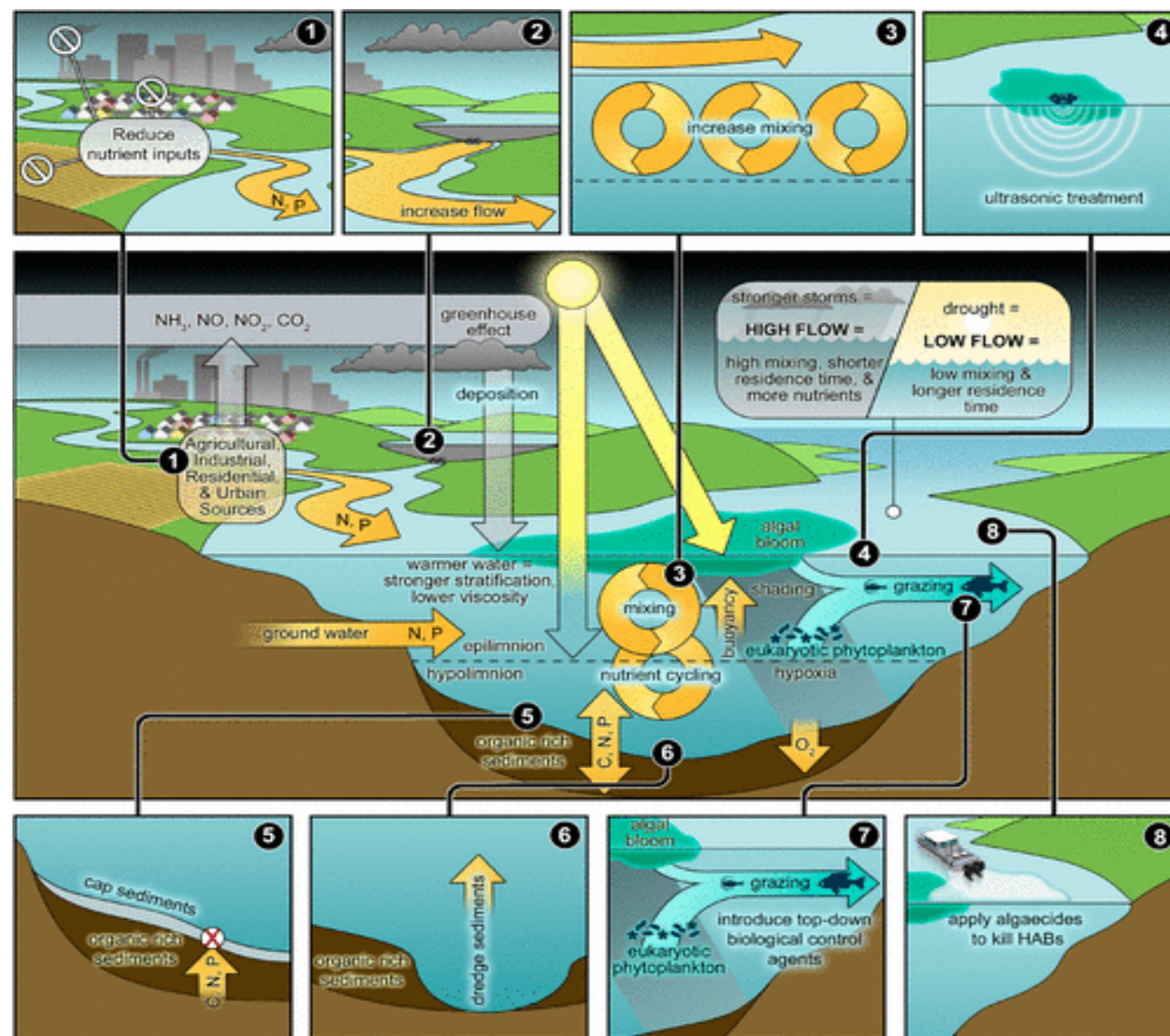
## Aguas potable

Nivel 1 (cianobacterianas 2000 cél/mL o 0.2 mm<sup>3</sup>/L biovolumen o 1 µg/L clorofila a en el cuerpo de agua)

Nivel 2 (100,000 cél/mL o 10 mm<sup>3</sup>/L biovolumen o 50 µg/L clorofila).

### Para aguas recreativas

Nivel de vigilancia	Nivel de Alerta 1	Nivel de Alerta 2
Clorofila-a <10 µg/L o <5000 cianobacterias (cel/ml) o Ausencia de cúmulo o <b>Microcistina &lt;2 µg/L</b>	Clorofila-a 10-50 µg/L o 5000-50000 cianobacterias (cel/ml) o Ausencia de cúmulo o <b>Microcistina 2-10 µg/L</b>	Clorofila-a > 50 µg/L o > 50000 cianobacterias (cel/ml) o <b>Presencia de cúmulo o &gt;10 µg/L</b>





**Luego de una prueba exitosa en el contaminado lago Xingyun de China, el proyecto de tratamiento de agua de Phoslock se está expandiendo a toda la zona de la cuenca de 371 kilómetros cuadrados.**

# Alguicidas

 Sulfato de cobre

 cloro

 Citrato de cobre (se usa en aguas duras o alcalinas)

Mata células y liberar toxinas, efectos adversos olores, sabores

Impacto ambiental indeseable

Alguicidas son la última opción

Aplicado solo cuando cantidad de algas es baja así evitar masiva liberación de toxinas que aparecen entre 3 y 24 hs después

# Abordaje multi-barrera para reducir el riesgo de floraciones tóxicas en agua potable





## **Planta de tratamiento cuando funciona en forma efectiva**

**Prefiltración**

**Coagulación**

**Clarificación**

**Filtración**

**permite buena remoción de cianobacterias**

**Las plantas no son efectivas en remover toxinas libres**

**Prefiltración** (rejas) remueve desechos no cianobacterias. Finos rejas pueden retener especies grandes

**Coagulación- filtración** uso de agentes químicos (coagulantes) une pequeñas partículas para aglomerarlas con el coagulante en grandes partículas llamadas floc. El floc es removido por la clarificación (sedimentación, flotación o filtración).

La eficiencia depende de :

- dosis
- coagulante
- calidad de agua

**Ineficiente para remover toxinas libres**

**Flotación** es mas eficiente en remover células que la sedimentación debido a que los flóculos formados tienen densidad cercana a 1.

**Filtración** el principal mecanismo es la retención física de partículas incluyendo microorganismos y algas.

Materiales: arena, carbón antracita

Filtración arena rápida, lenta

Dependiendo del diseño y operación produce una remoción baja, media, alta de cianobacterias.

**No es eficiente en remover toxinas**

## Tratamientos adicionales

**Adsorción** Carbón activado (GAC; PAC)

**Oxidación:** propósito: desinfección

mejorar coagulación filtración

controlar color. Olor

Cloro, cloramina, dióxido de cloro, permanganato de potasio

Oxidantes fuertes: ozono (usado después del clarificador)

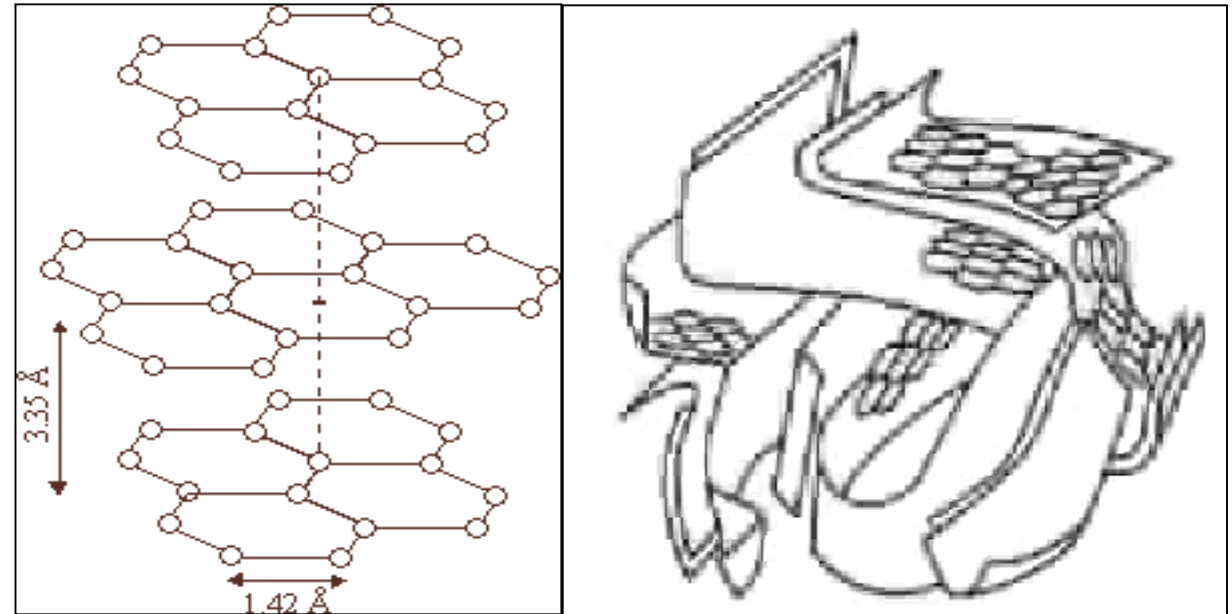
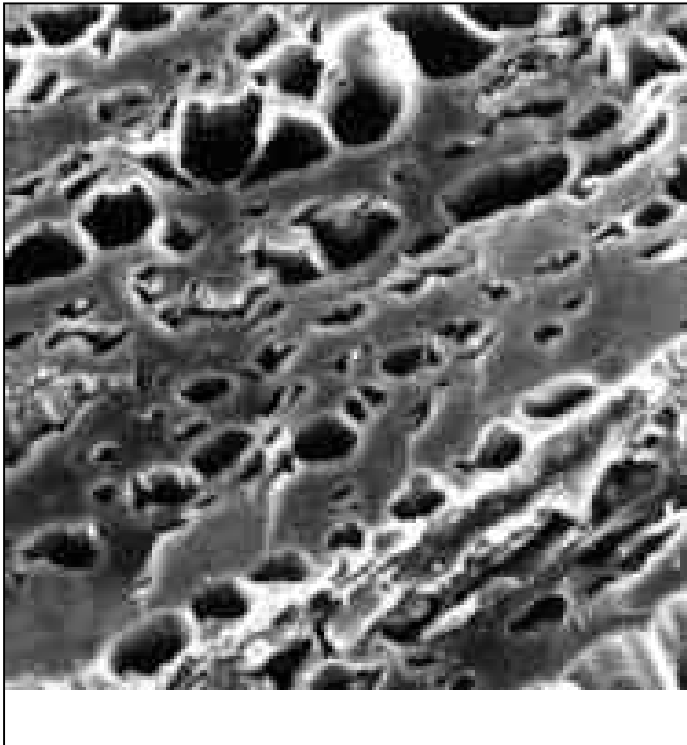
cloro libre (después filtración)

**Eficiente pretratamiento** (ultrafiltración, nanofiltración, osmosis reversa) Ultrafiltración y PAC

Estructura cristalina  
reticular similar grafito

## Carbón activado

extremadamente poroso



Red porosa:  
 $1500\text{m}^2/\text{g}$

- Microporos:  $r < 2\text{ nm}$  mayor área
- Mesoporos:  $2\text{ nm} < r < 50\text{ nm}$
- Macroporos  $r > 50\text{ nm}$

# Operación PAC y GAC en fase líquida

Carbón polvo en fase líquida

Se agrega el producto a purificar en tanque con agitación para mantener la operación homogénea

Luego de tiempo se remueve por sedimentación o filtración

Ventajas: versátil, puede modificarse la dosis amortiguando variaciones del proceso.

Equipo sencillo, inversión baja

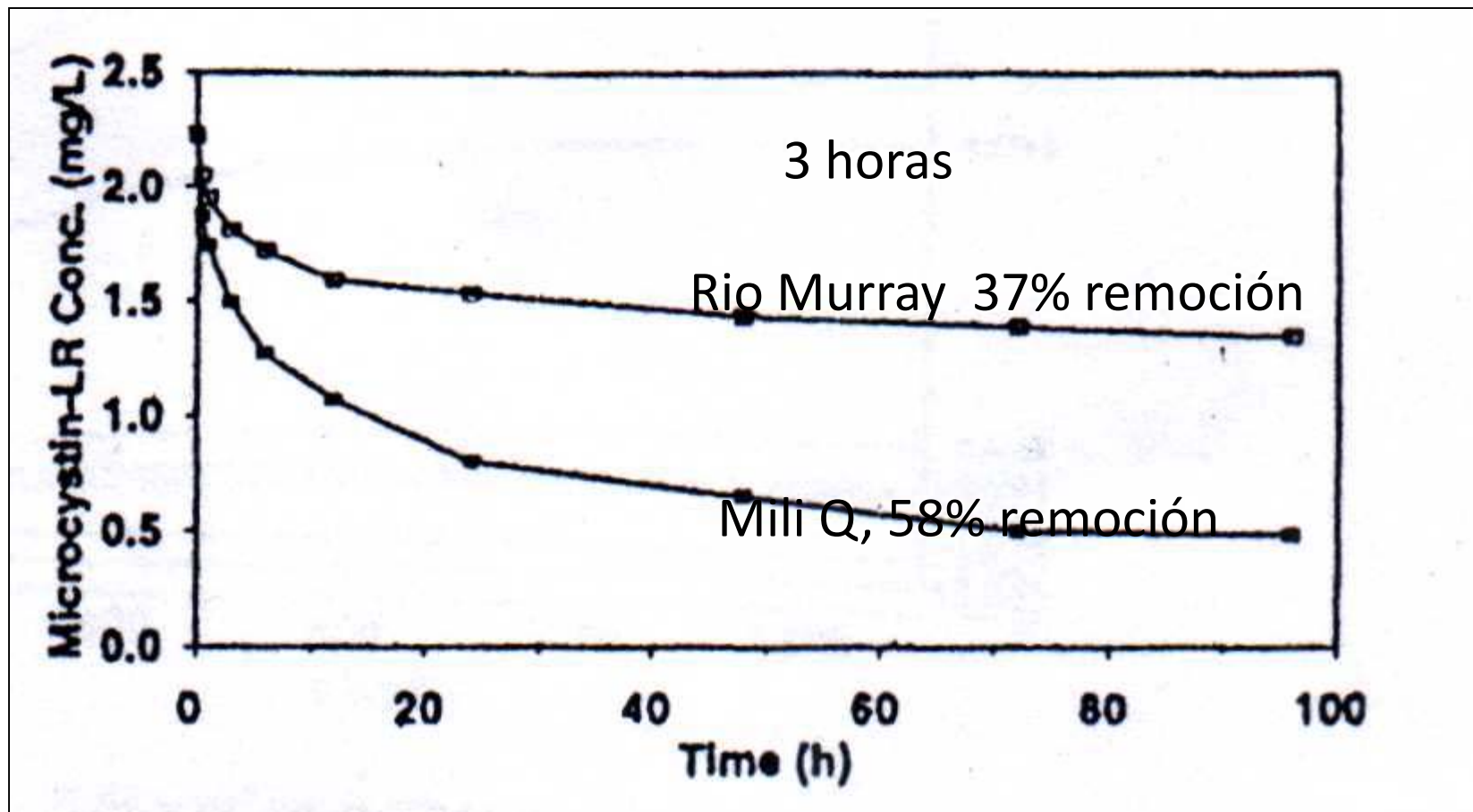
## Carbón granular en fase líquida

Diferencia es el tamaño de partícula



El agua es bombeada a una serie de filtros de arena que remueven sólidos suspendidos y protegen los filtros GAC de contaminación particulada. En serie, los filtros GAC se usan para la remoción de toxinas.

## Adsorción competitiva



Dosis de carbón: 10-30 mg/L

MC LR tiene similar tamaño que las impurezas MO rio

Foro sobre Mitigación de Eutrofización y Taller sobre Cianobacterias



# Remoción toxinas cianobacterias en plantas de tratamiento de aguas bebida Australia

**Table 1**  
Treatment system, predominant cyanobacteria and analysed toxins in two water treatment plants in Queensland/Australia

Location	Water treatment steps	Predominant cyanobacteria	Supplied population	Analysed toxins
WTP 1 (southeast QSL/AUS)	Flocculation/sedimentation, optional PAC, sand filtration, chlorination	<i>M. aeruginosa</i> , <i>A. circinalis</i>	8000–10,000	MCs + PSPs

**Removal of cyanobacterial cells and reduction of toxin concentration during the drinking water treatment at WTP 1**

		01/08/2001			22/08/2001		
		RW	AF	ASF	RW	AF	ASF
	<i>M. aeruginosa</i>	54,000	570	165	25,500	NI	220
	<i>A. circinalis</i>	151,000	2300	2	55,900	NI	80
% Removal	<i>M. aeruginosa</i>	–	98.9	99.7	–	–	99.1
	<i>A. circinalis</i>	–	98.5	99.9	–	–	99.9
Toxin (ng/l)	MCs	820 ± 160	470 ± 150	310 ± 350	740 ± 170	640 ± 230	570 ± 70
	PSPs	68	40	33	79	45	30
% Removal	MCs	–	42.5	61.9	–	13.1	22.6
	PSPs	–	41.0	51.0	–	42.9	62

AF: after flocculation, ASF: after sand filtration and flocculation, NI: not investigated, RW: raw water.

# Tratamientos químicos para remover toxinas

## *Reactivo Potencial de oxidación (volts)*

Radical oxidrilo	2.80
Ozono	2.07
Peroxido de hidrogeno	1.78
Radical perhidroxi	1.70
Permanganato	1.68
Acido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Dioxido de cloro	1.28

## **Caracterización de los productos de degradación**

**La eficiencia en los métodos de tratamiento se evalúa en términos de cuan rápido desaparecen cianotoxinas**

Los oxidantes reaccionan dobles enlaces ADDA y la pérdida de abs (238nm) no indica que no se hayan formado otros productos.

## Eficiencia de remoción de MC-LR por agentes de clorinación

Reactivo	(mg/L) %	destrucción 30 min
Cloro gas	1	mas 95%
Ca(OCl) <sub>2</sub>	1	mas 95%
NaOCl	1	40
NaOCl	5	70 - 80

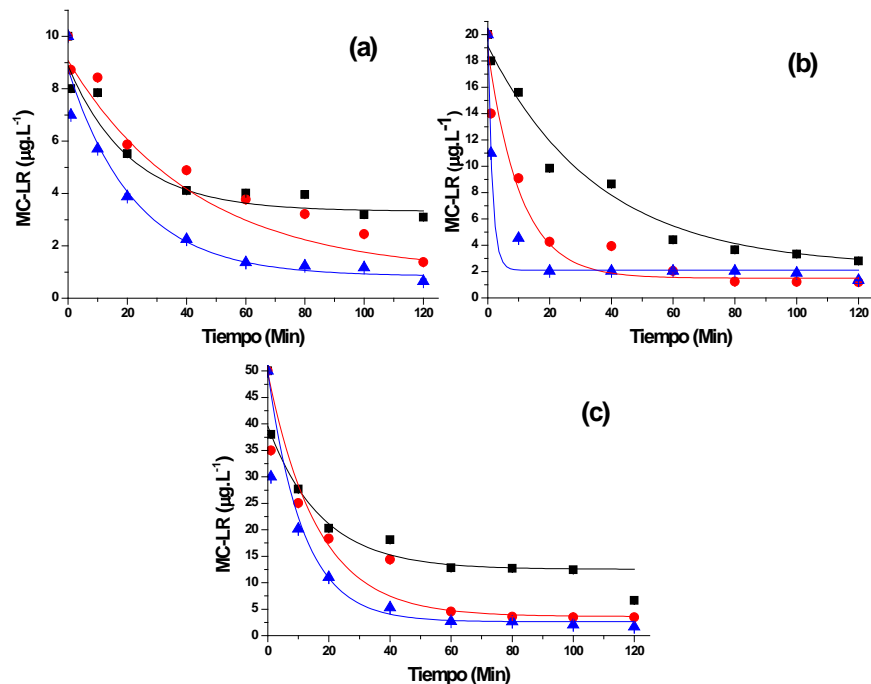
Microcistina inicial 130-300µg/L

La destrucción fue reducida a pH mayor 8

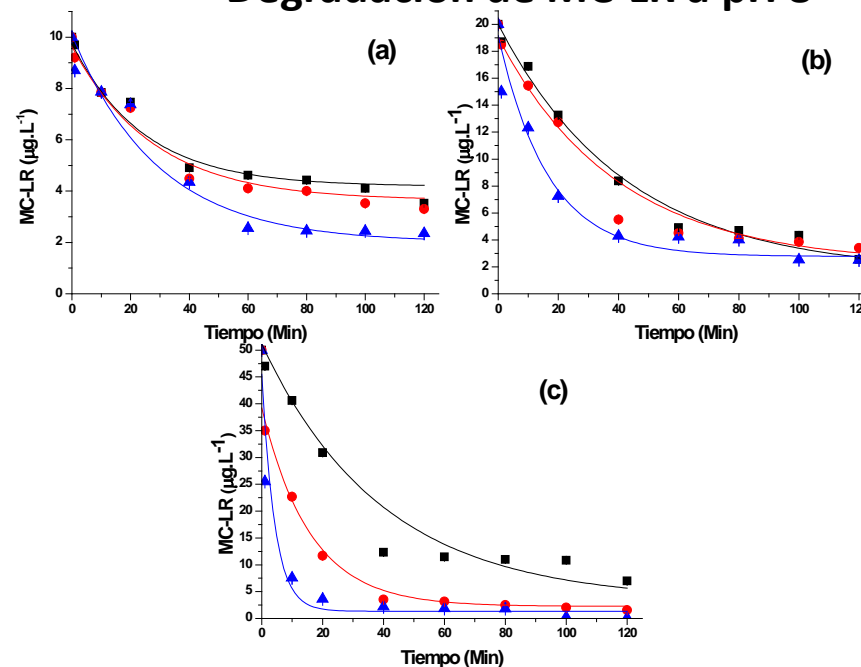
destrucción = 79% a pH= 7 y 0.4% a pH =10

Mayor concentración de ácido hipocloroso que es más efectivo que el hipoclorito.

## Degradación de MC-LR a pH 7



## Degradación de MC-LR a pH 8

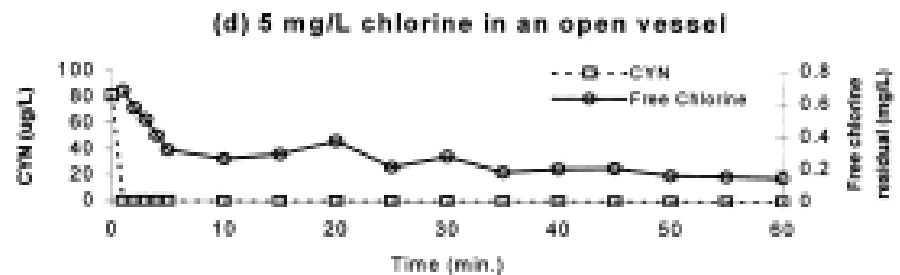
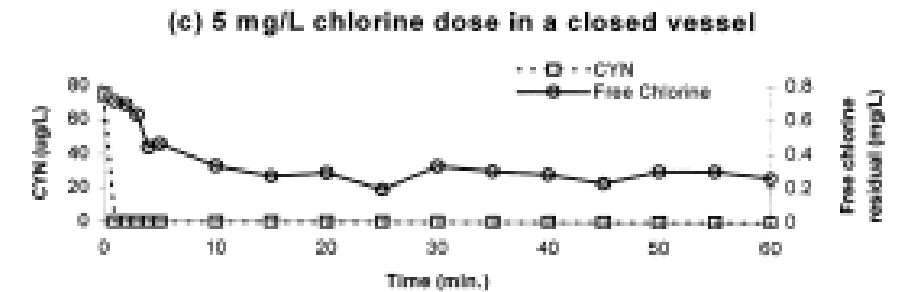
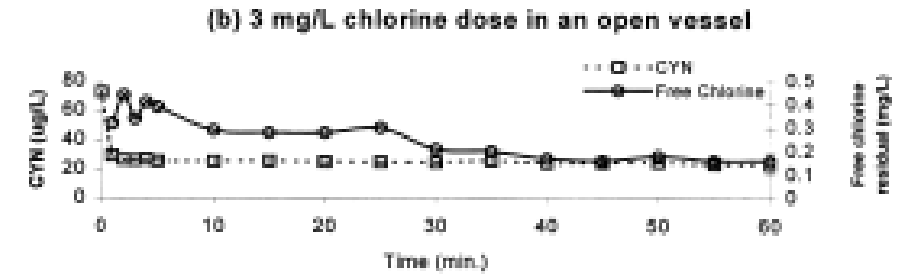
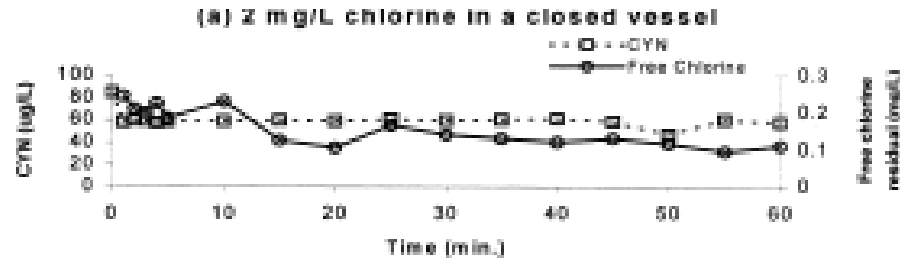


*Cinética de degradación de MC-LR a) 10, b) 20 y c) 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$  a pH 7 y 8 para tres concentraciones de cloro (■ 0,019mM, ● 0,038mM, ▲ 0,095mM)*

Degradación de MC-LR es dependiente de la dosis de cloro, tiempo de contacto y del pH.

## Valores del C.t (min.mg.L<sup>-1</sup>) para reducir el 50, 90 y 95% de MC-LR en los tratamientos con cloro

AJUSTE ESTIMADO C.t (min.mg.L <sup>-1</sup> )			
% DEGRADACION	PH 6	PH 7	PH 8
<b>50</b>	0,049	1,505	2,025
<b>90</b>	0,549	2,093	2,613
<b>95</b>	0,603	2,147	2,667



Degradación de CYN en extractos de *Cylindrospermopsis raciborskii* por cloro.

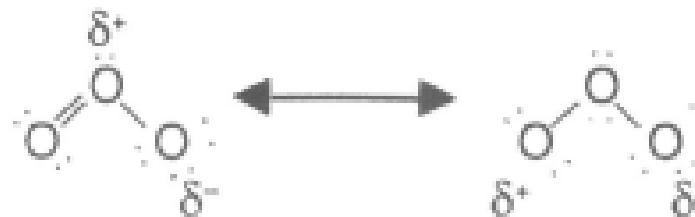
# OZONO

Formación ozono es endotermico

$$\Delta H = 284.5 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ atm}$$



Ozono es termodinamicamente inestable y espontáneamente revierte al oxígeno.



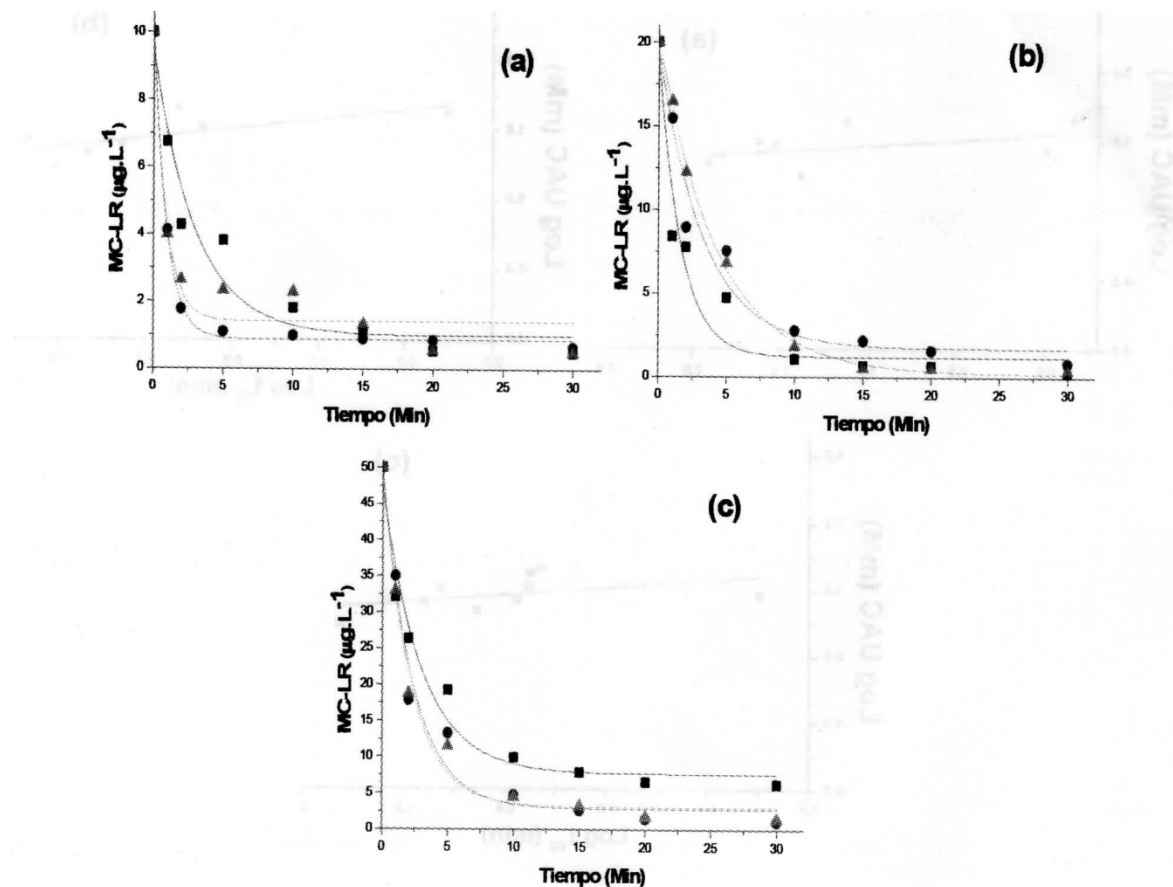
Resonant structure of ozone (Langlais et al., 1991)

- ✓ El ozono, es el mayor oxidante conocido después del flúor y de rápida acción.
- ✓ Inodoro e insípido
- ✓ Oxidante más potente que puede producirse industrialmente de forma económica.

**La transferencia del ozono al agua se rige por la LEY DE HENRY, es decir, que las cantidades disueltas van en función de la presión parcial en el punto de aplicación y la temperatura en la interfase agua-gas.**

- ✓ **Tiempo de contacto necesario para remoción**
- ✓ **Temperatura del agua**
- ✓ **Agitación**
- ✓ **Sistemas de aportación de ozono,**
- ✓ **Grado de materia orgánica,**
- ✓ **pH**





**Figura 8.** Cinética de degradación de MC-LR a) 10, b) 20 y c) 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$  a pH 6 para tres concentraciones de ozono (■ 0,5  $\text{mg.L}^{-1}$ , ● 1  $\text{mg.L}^{-1}$ , ▲ 3  $\text{mg.L}^{-1}$ )

**Eliminación de cianobacterias y bajas concentraciones de toxinas se logra con pre ozonation ( 0.07 mg/L) y PAC (20 mg/L).**

**Pre-clorinación (0.42 mg/L) seguido por PAC (20 mg/L) remueve solo 45% de toxinas.**

Percentage of removal of MCYST-LR equivalents after a small full-scale treatment process applied at the plant treating water from the Saint-Caprais reservoir during the bloom period (October 1998)

Treatment type	Initial cell-bound and dissolved MCYST-LR eq. concentration (ng/l)	Final MCYST-LR eq. concentration (ng/l)	Cyanotoxins removal (%)
Case 1 Pre-ozonation (0.07 mg/l) 20mg/l PAC	63	< 1	> 98
Case 2 Pre-ozonation (0.07 mg/l) 40mg/l PAC	63	< 1	> 98
Case 3 Pre-chlorination (0.42 mg/l) 20mg/l PAC	63	33.2 ± 8.0	45
Case 4 Pre-chlorination (0.42 mg/l) 40mg/l PAC	63	< 1	> 98

## OZONO- GAC

Lago Zurich (Suiza) toma de agua : 30 y 600 m

Pasos Planta: Preozonización (1.0 mg/L), filtración rápida (arena, piedra) ozonización intermedia (0.5 mg/L) filtros GAC y filtración lenta arena

Cyanobacteria: *Planktohrrix rubescens*

Toxina : MC

Concentración toxina (MC LR) equiv/L

Agua cruda : 8050

Después pre-ozonización: 370

Después filtros arena: 240

Pre ozonización seguida por filtración (GAC) método eficiente remover toxina

## **Ventajas del ozono especialmente sobre el cloro**

- ✓ Fácil de generar del aire o oxígeno por descarga eléctrica.
- ✓ Reacciona fácilmente compuestos orgánicos e inorgánicos debido alto potencial de oxidación y reactividad.
- ✓ Generalmente no produce compuestos tóxicos como el cloro.
- ✓ No deja residuo.

## ***Desventajas***

- ✓ El rendimiento en su generación es bajo (6-12% con oxígeno y 4-6% aire). Debe ser generado en situ debido a problemas de almacenamiento y transporte.
- ✓ El paso limitante de la oxidación con ozono es la transferencia de masa del ozono al agua.
- ✓ Vida media en los sistemas de distribución es de 25 minutos a T ambiente, no asegura calidad de agua y algo de cloro debe agregarse.

# Conclusiones

- ✓ Los tratamientos que pueden aplicarse para remover toxinas varían en efectividad y factibilidad
- ✓ Cloro, efectivo a altas dosis y tiempos de contacto debe monitorearse y cuidado especial debe tenerse con los subproductos
- ✓ Ozono es muy efectivo para la rápida remoción de toxinas. Costo puede ser alto dado que la contaminación con microcistina es estacional e no predecible.

# Conclusiones

- ✓ **Carbón activado, no produce subproductos pero su seguridad debe ser monitoreada para asegurar su funcionamiento (falta de monitoreo así como en osmósis reversa Caruaru).**
- ✓ **Procesos avanzados de oxidación parecen ser prometedores en asegurar en remoción de toxinas. Investigaciones sobre los productos generados debe controlarse con ensayos de toxicidad.**
- ✓ **La efectividad de los métodos físico y químicos pueden ser afectados por materia orgánica asociadas al florecimiento. Esta puede reducir la efectividad de los procesos de tratamiento por competencia por los sitios de unión.**

**¡Muchas gracias!**

leda@biol.unlp.edu.ar

