



11. MEMORIJALNI NAUČNI SKUP IZ ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

„**DOCENT DR MILENA DALMACIJA**“

zajedno sa

1. PROLEĆNOM ŠKOLOM UNAPREĐENIH TRETMANA
OTPADNIH VODA - **SMARTWATERTWIN**

KNJIGA RADOVA

01-04.04.2024.

Novi Sad



BIOSORPCIJA TEŠKIH METALA LJUŠTURAMA INVAZIVNIH RAKOVA *FAXONIUS LIMOSUS*: EFIKASNOST I POTENCIJAL

Dragana Lukić¹, Vesna Vasić¹, Nenad Popov², Ivana Čabarkapa³

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bul. cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija,
dkukic@uns.ac.rs

²Naučni institut za veterinarstvo "Novi Sad", Rumenački put 20, Novi Sad, Srbija

³Univerzitet u Novom Sadu, Naučni institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu, Bul. cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija

Izvod

Faxonius limosus se smatra najrasprostranjenijom invazivnom vrstom raka koji predstavlja pretnju za autohtone vrste rakova širom Evrope, zbog čega je potrebno sprečiti njegovo širenje u rečnim tokovima. Jedan od održivih načina prevencije je izlovljavanje i iskorišćenje mesa i ljuštura rakova u skladu sa principima cirkularne ekonomije. Meso rakova ima visoku nutritivnu vrednost zbog čega se može iskoristi za dobijanje prehrambenih proizvoda, dok se ljuštura, koja nastaje kao otpad iz ovih procesa, može primeniti u tretmanu otpadnih voda sa povišenom koncentracijom jona teških metala. U ovom radu je ispitan potencijal primene sirovih i kuvanih ljuštura rakova *Faxonius limosus* kao biosorbenata za uklanjanje jona bakra, cinka, kadmijuma i šestovalentnog hroma iz jednokomponentnih rastvora. Preliminarni rezultati su pokazali da je kapacitet adsorpcije za jone cinka i kadmijuma značajno veći u odnosu na jone bakra, dok se hrom vrlo slabo vezuje za ove ljuštore. Efikasnost vezivanja cinka i kadmijuma je vrlo visoka, preko 90%. Kuvanje ljuštura nije doprinelo promeni kapaciteta vezivanja ovih jona kao ni promeni efikasnosti adsorpcije. Razdvajanje ljuštura pojedinih delova oklopa rakova (ljuštore tela, glave i klješta) takođe nije pokazalo razlike u efikasnosti adsorpcije jona cinka i kadmijuma.

Ključne reči: invazivni rakovi, *Faxonius limosus*, ljuštore, biosorpcija, teški metali.

Uvod

Rečni rak *Faxonius limosus* je autohtona vrsta raka Severne Amerike kojom su rečni tokovi u Evropi prvi put naseljeni krajem 19. veka u Poljskoj, a do danas je pronađen u više od 20 evropskih zemalja. Na području Republike Srbije otkriven je 2002. godine u reci Dunav u okolini Apatina (1, 2). Ova vrsta aktivno migrira, opstaje u vodama sa salinitetom do 10%, brže se reprodukuje, agresivnija je od autohtonih evropskih vrsta i toleranatnija na promene uslova okoline. Osim toga, prenosilac je gljivice *Aphanomyces astaci* koja izaziva račju kugu koja je pogubna za autohtone vrste rakova (1). *Faxonius limosus* se smatra najrasprostranjenijom nautohtonom vrstom raka i uvršten je na listu invazivnih stranih vrsta (IAS) koje izazivaju zabrinutost u EU (2).

Zbog pretnje koju predstavlja autohtonim rakovima, potrebno je vršiti monitoring i prevenciju širenja u rečnim tokovima. Jedan od održivih načina na koji se to može postići je iskorišćenje mesa i ljuštura ovih rakova nakon izlovljavanja. Meso rakova ima visok sadržaj proteina, nizak sadržaj masti i bogato je omega-3 masnim kiselinama (2), zbog čega bi meso *Faxonius limosus* moglo da se primeni za dobijanje proizvoda za ljudsku ishranu i hrane za životinje. Ljuštore rakova koje bi zaostajale kao otpad mogle bi imati primenu u obradi otpadnih voda kao adsorbent za uklanjanje jona teških metala.

Prisustvo teških metala u vodama u prirodi u povišenim koncentracijama predstavlja značajan ekološki problem zbog njihove toksičnosti, ali i perzistentnosti i bioakumulacije, usled čega mogu dospeti u lanac ishrane. Najčešće potiču iz industrijskih procesa, a u prirodu dospevaju ispuštanjem neprečišćenih otpadnih voda. Konvencionalne metode za uklanjanje ovih polutanata iz otpadnih voda uključuju hemijsko taloženje, jonsku izmenu, membransku filtraciju i adsorpciju aktivnim ugljem, ali su ove metode često skupe i podrazumevaju generisanje otpadnih tokova sa viskom koncentracijom jona teških metala (3, 4). Kako bi se prevazišli neki od nedostataka konvencionalnih metoda, decenijama se ispituju različiti biološki materijali kao potencijalni biosorbenti zbog mogućnosti vezivanja metala, desorpcije i ponovne upotrebe (3). Kao jedan od efikasnih biosorbenata pokazale su se ljuštore rakova koje u svom sastavu sadrže hitin, CaCO_3 , proteine i lipide, a nastaju u velikim količinama kao otpad iz prehrambene industrije (5).

U ovom radu ispitana je mogućnost primene ljuštura invazivnih rakova *Faxonius limosus* za uklanjanje jona bakra, cinka, kadmijuma i šestovalentnog hroma iz jednokomponentnih rastvora. Ljuštore su primenjene kao sirove i kuvane (u zavisnosti od tretmana koji je neophodan za pripremu prehrambenih proizvoda). Takođe je ispitana i efikasnost adsorpcije ljušturama pojedinih delova oklopa rakova (ljuštore tela, glave i klješta).

Eksperimentalni deo

Biosorbent

Sakupljanje jedinki invazivnog raka vrste *Faxonius limosus* sprovedeno je dužinom toka Dunava na potezu Begeč - Sremski Karlovci. Sirove ljuštore su nakon odvajanja mesa osušene na sobnoj temperaturi i samlevene u laboratorijskom mlinu, dok su kuvane odvojene od mesa nakon kuvanja rakova i takođe osušene i samlevene u laboratorijskom mlinu. Obe vrste ljuštura su prosejane, a u ogleđima je korišćena frakcija manja od 0,5 mm.

Ogledi šaržne adsorpcije

Rastvori teških metala početne koncentracije oko 50 mg/l pripremani su iz sledećih soli: $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, a u ovim rastvorima pH je podešen rastvorom azotne kiseline (1:1) na 4, 5, 5 i 2, respektivno.

Postupci šaržne adsorpcije izvedeni su na sobnoj temperaturi mešanjem 5 g/l biosorbenta sa rastvorima teških metala na mehaničkoj tresilici IKA KS 260. Nakon 24 h kontakta, ljuštore rakova su odvojene filtracijom kroz membrane MN 85/70 BF sa otvorima pora 0,45 μm . U filtratima su određene preostale koncentracije jona bakra, cinka i kadmijuma metodom ISO 17294-2:2023 koja se zasniva na ICP-MS analizi ICP-MS (Agilent 7700x ICP-MS) (6), dok je šestovalentni hrom određivan oksido-redukcionom titracijom (7).

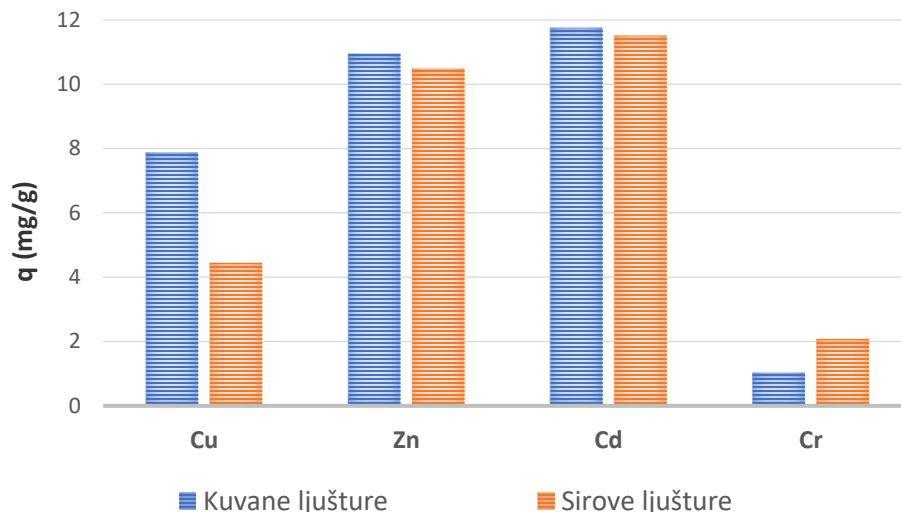
Adsorpcioni kapacitet biosorbenata je izračunat na osnovu vrednosti koncentracija jona teških metala u rastvorima pre i posle adsorpcije:

$$q = (C_0 - C) / m$$

gde je q kapacitet adsorpcije (mg/g), C_0 i C početna i rezidualna koncentracija jona metala, a m masa adsorbenta (g/l).

Rezultati i diskusija

Mogućnost vezivanja jona teških metala iz jednokomponentnih rastvora kuvanim i sirovim ljušturama rakova je ispitana za jone bakra, cinka, kadmijuma i šestovalentnog hroma (slika 1).



Slika 1. Kapacitet adsorpcije jona teških metala ljušturama rakova

Rezultati su pokazali da sirove ljušture rakova imaju značajno veći adsorpcioni kapacitet za vezivanje jona kadmijuma i cinka (10,5 i 11,5 mg/g, respektivno) u odnosu na bakar (4,4 mg/g), a posebno hrom (2,1 mg/g), i to bez obzira na prethodni tretman biosorbenta. Zheng i sar. (8) su ispitali vezivanje jona cinka i kadmijuma kuvanim ljušturama raka tretiranim hlorovodoničnom kiselinom pri čemu su dostignuti kapaciteti od 115 mg/g i 58 mg/g. An i sar. (9) su utvrdili da vrednosti adsorpcionog kapaciteta kuvanih ljuštura rakova za različite jone metala ima sledeći redosled: Cd > Pb > Cr > Cu, te da je veći za jone Pb, Cd i Cr u odnosu na kapacitet katjonske jonoizmenjivačke smole, zeolita, granulovanog i aktivnog uglja u prahu, a efikasnost se kretala između 93 i 100%.

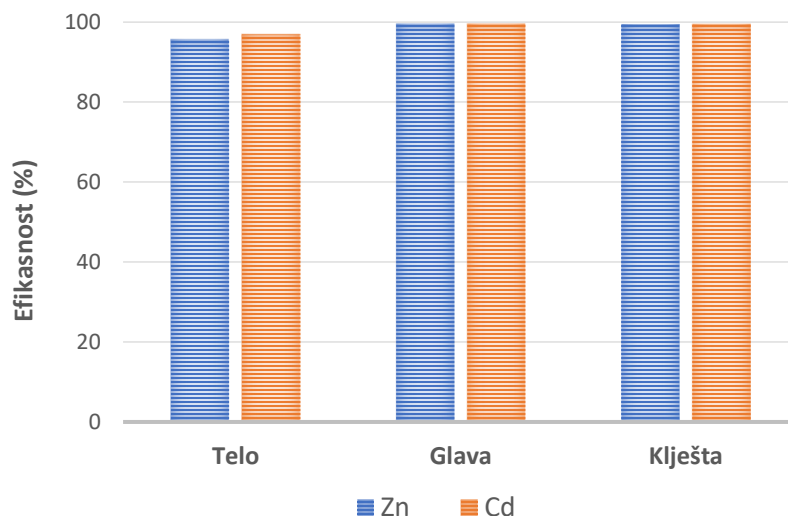
Ako se zasebno posmatra uklanjanje ovih jona kuvanim i sirovim ljušturama, primećuje se sličan trend u usvajanju jona metala i neznatno veći kapacitet kuvanim ljušturama. Takođe je i vrlo mala razlika u kapacitetu vezivanja jona kadmijuma u odnosu na jone cinka (bez obzira na predtretman biosorbenta). Kako se ove razlike mogu smatrati i greškom merenja, može se reći da ljušture rakova imaju podjednak kapacitet za usvajanje jona kadmijuma i cinka, ta da ovde prikazani predtretman nema uticaj na količinu jona koji se adsorbuju po jedinici mase biosorbenta. To potvrđuju i podaci o efikasnosti procesa prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Efikasnost adsorpcije jona teških metala ljušturama rakova

| | Efikasnost (%) | | | |
|-----------------|----------------|------|------|------|
| | Cu | Zn | Cd | Cr |
| Kuvane ljušture | 76,6 | 96,4 | 97,4 | 9,4 |
| Sirove ljušture | 43,3 | 92,4 | 95,4 | 18,7 |

Pri primenjenim uslovima, uklanja se preko 92% jona cinka i kadmijuma. Kuvanje ljuštura nije doprinelo promeni kapaciteta vezivanja ovih jona kao ni promeni efikasnosti adsorpcije, dok su se kapacitet i efikasnost adsorpcije za jone bakra povećali.

Kako bi se utvrdilo da li postoji razlika u adsorpcionom kapacitetu jona cinka i kadmijuma različitih delova ljuštura rakova, pri odvajanju mesa razdvojene su kuvane ljuštura tela, glave i klješta rakova i izvedeni ogledi adsorpcije. Rezultati su prikazani na slici 2.



Slika 2. Efikasnost adsorpcije jona cinka i kadmijuma ljušturama tela, glave i klješta kuvanih rakova

U slučaju odvajanja ljuštura tela, glave i klješta rakova za ogled adsorpcije, utvrđeno je da nema razlike u efikasnosti adsorpcije (veća od 95% za sve slučajeve), te da se ovaj otpad može zajedno prikupljati i uspešno primenjivati za uklanjanje jona cinka i kadmijuma bez obzira na prethodni tretman koji je neophodan za primenu mesa rakova za ljudsku ishranu i pripremu hrane za životinje.

Zaključak

Rezultati ovog rada su pokazali da je kapacitet adsorpcije sirovih ljuštura za jone cinka i kadmijuma veći (10,5 i 11,5 mg/g, respektivno) u odnosu na jone bakra (4,4 mg/g) i hroma (2,1 mg/g). Efikasnost vezivanja cinka i kadmijuma je vrlo visoka, preko 92%, dok za jone bakra iznosi 43,3%. Kuvanje ljuštura nije doprinelo promeni kapaciteta vezivanja ovih jona kao ni promeni efikasnosti adsorpcije, dok su se kapacitet i efikasnost adsorpcije za jone bakra povećali. Razdvajanje ljuštura pojedinih delova oklopa rakova (ljuštura tela, glave i klješta) takođe nije pokazalo razlike u efikasnosti adsorpcije jona cinka i kadmijuma.

Preliminarni rezultati adsorpcije teških metala pokazali su da sirove ljuštura raka *Faxonius limosus*, kao otpad iz prehrambene industrije, imaju značajan potencijal kao biosorbenti za uklanjanje jona cinka i kadmijuma iz vodenih rastvora.

Zahvalnica: Istraživanje sprovedeno uz podršku Fonda za nauku Republike Srbije, broj projekta: 7414, Smanjenje negativnog uticaja invazivnih rakova *Faxonius limosus* u Dunavu pametnom eksploatacijom njihovog mesa i ljuštura, DANUBECare.

Literatura

- [1] Kaldre, K., Paaver, T., Hurt, M., Gross, R. (2020). Continuing expansion of non-indigenous crayfish species in Northern Europe: first established spinycheek crayfish *Faxonius limosus* (Refinesque, 1817) population in Estonia. *BioInvasions Records* 9(1), 127–132.
- [2] Lazarević, J., Čabarkapa, I., Rakita, S., Banjac, M., Tomičić, Z., Škrobot, D., Radivojević, G., Kalenjuk Pivarski, B., Tešanović, D. (2022). Invasive Crayfish *Faxonius limosus*: Meat Safety, Nutritional Quality and Sensory Profile. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(24), 16819.
- [3] Shamim, S. (2018). Biosorption of Heavy Metals. *Biosorption*: InTech.
- [4] Beni, A.A., Esmaili A. (2020). Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environmental Technology & Innovation* 17, 100503.
- [5] Niu, H., Volesky, B. (2003). Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells. *Hydrometallurgy*, 71, 209–215.
- [6] ISO 17294-2:2023. Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes.
- [7] Lide, D.R. (2006). CRC Handbook of Chemistry and Physics; Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- [8] Zheng, X., Li, B., Zhu, B., Kuang, R., Kuang, X., Xu, B., Ma, M. (2010). Crayfish Carapace Micro-powder (CCM): A Novel and Efficient Adsorbent for Heavy Metal Ion Removal from Wastewater. *Water*, 2, 257-272.
- [9] AN, H.K., PARK, B.Y., KIM, D.S. (2001). Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*, 35, (15), 3551–3556.