



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I ZAŠTITU ŽIVOTNE  
SREDINE



Ivana Jevtić

## Direktna i indirektna fotoliza fumonizina u vodenoj sredini kao i procena njihove toksičnosti

- Doktorska disertacija -

Novi Sad, 2022.





UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I ZAŠTITU ŽIVOTNE  
SREDINE



## Direktna i indirektna fotoliza fumonizina u vodenoj sredini kao i procena njihove toksičnosti

- Doktorska disertacija -

Mentori:  
Prof. dr Biljana Abramović  
dr Sandra Jakšić

Kandidat:  
Ivana Jevtić

Novi Sad, 2022.



Doktorska disertacija pod naslovom „**Direktna i indirektna fotoliza fumonizina u vodenoj sredini kao i procena njihove toksičnosti**“ rađena je na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, Naučnom institutu za veterinarstvo „Novi Sad“ i Institutu za onkologiju Vojvodine.

Ovom prilikom želim da iskažem izuzetnu zahvalnost mentorki **dr Biljani Abramović** redovnom profesoru u penziji, na nesebičnoj pomoći u svakom segmentu doktorskih studija, koja mi je ukazivala na sve pravilnosti i nepravilnosti tokom mog istraživačkog rada, na savetima i trudu oko pisanja doktorske disertacije, na podršci koja nikada nije izostala, kao i na znanju koje mi je pružila. Hvala joj za prihvatanje mentorstva iako je bila svesna koliko je teško realizovati rad na daljinu.

Veliku zahvalnost dugujem i mentorki **dr Sandri Jakšić**, višem naučnom saradniku Naučnog instituta za veterinarstvo „Novi Sad“, na nesebičnoj pomoći, znanju koje mi je pružila, savetima i sugestijama kako bismo unapredili ovu doktorsku disertaciju, ličnom zalaganju, podršci u teškim trenucima kao i na ljubaznosti prilikom dolaska u njen istraživački tim. Uvek je imala prave reči u pravom trenutku koje su mi izuzetno značile.

Koristim priliku da se zahvalim i **dr Danieli Šojić Merkulov**, redovnom profesoru, na interesovanju i korisnim savetima tokom pisanja rada.

Iskrenu zahvalnost dugujem **dr Dragani Četojević-Simin**, naučnom savetniku Instituta za onkologiju Vojvodine i redovnom profesoru Univerziteta Singidunum za izvedene eksperimente toksičnosti, na srdačnosti, nesebičnoj i stručnoj pomoći oko razumevanja vezanih za ispitivanje toksičnosti.

Takođe se zahvaljujem **dr Ljiljani Jovanović**, redovnom profesoru u penziji, na interesovanju i korisnim savetima tokom izrade rada.

Zahvalnost dugujem i **Msc Marii Uzelac**, istraživaču-saradniku, za nesebičnu pomoć tokom izvođenja eksperimenata.

Zahvaljujem se **prijateljima** koji interesovali za moj rad i pružali mi podršku kada mi je bila potrebna.

Najveću zahvalnost dugujem **mojoj porodici**, posebno **sinu i suprugu**, na razumevanju, strpeljnu i bezuslovnoj podršci tokom izrade ove doktorske disertacije.

Ova disertacija je rezultat istraživanja u okviru projekta „Razvoj metoda praćenja i uklanjanja biološki aktivnih supstanci u cilju unapređenja kvaliteta životne sredine“ (ON172042) koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoj Republike Srbije, kao i u okviru Programa naučnoistraživačkog rada Ministarstva prosvete, nauke i

*tehnološkog razvoja Republike Srbije (broj 451-03-9/2021-14/200125 i 451-03-9/2021-14/200031).*

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА<sup>1</sup>

Врста рада:	Докторска дисертација
Име и презиме аутора:	Ивана Јевтић
Ментор (титула, име, презиме, звање, институција)	др Биљана Абрамовић, редовни професор у пензији, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду др Сандра Јакшић, виши научни сарадник, Научни институт за ветеринарство „Нови Сад“
Наслов рада:	Директна и индиректна фотолиза фумонизина у воденој средини као и процена њихове токсичности
Језик публикације (писмо):	Српски језик (латиница)
Физички опис рада:	Унети број: Страница 158 Поглавља 6 Референци 352 Табела 11 Слика 47 Графикона - Прилога -
Научна област:	Хемија
Ужа научна област (научна дисциплина):	Аналитичка хемија
Кључне речи / предметна одредница:	микотоксини, фумонизини Б серије, директна фотолиза, индиректна фотолиза у присуству $H_2O_2/S_2O_8^{2-}$ , фотокаталитичка разградња, утицај матрикса, токсичност на одабране ћелијске линије сисара
Резиме на језику рада:	Фумонизини Б серије (Б <sub>1</sub> , Б <sub>2</sub> и Б <sub>3</sub> ) се најчешће налазе у житарицама и храни од житарица, али је потврђено њихово присуство и у различитим врстама вода. Фумонизини могу негативно утицати на здравље људи и животиња те се тежи изналажењу ефикасне методе за њихово уклањање. У том циљу, испитана је ефикасност разградње фумонизина у воденој средини применом директне и индиректне фотолизе. На примеру директне фотолизе фумонизина Б <sub>1</sub> (ФБ <sub>1</sub> ) испитани су оптимални услови у погледу почетне рН-вредности применом UV и симулираног сунчевог зрачења (ССЗ). При индиректној фотолизи примењена су два третмана, у присуству $H_2O_2$ , односно $S_2O_8^{2-}$ . И у овом случају третмани су оптимизовани у погледу почетне рН-вредности, као и концентрације $H_2O_2$ , односно $S_2O_8^{2-}$ такође применом UV и ССЗ. Надаље, испитана је ефикасност директне и индиректне ( $H_2O_2$ ) фотолизе фумонизина Б <sub>2</sub> (ФБ <sub>2</sub> ) применом UV и ССЗ, на две рН-вредности. Једна рН-вредност је одабрана при којој је разградња најекономичнија (рН ~8), а друга при којој је разградња најефикаснија (рН ~4). Испитан је и синергистички утицај између ФБ <sub>1</sub> и ФБ <sub>2</sub> током директне и индиректне (UV/ $H_2O_2$ , односно UV/ $S_2O_8^{2-}$ ) фотолизе. Најефикаснија метода фотолизе (UV/ $H_2O_2$ ) је примењена и за испитивање ефикасности разградње фумонизина Б <sub>3</sub>

<sup>1</sup> Аутор докторске дисертације потписао је и приложио следеће Обрасце:

5б – Изјава о ауторству;

5в – Изјава о истоветности штампане и електронске верзије и о личним подацима;

5г – Изјава о коришћењу.

Ове Изјаве се чувају на факултету у штампаном и електронском облику и не кориче се са тезом.

	<p>(ФБ<sub>3</sub>). Такође је испитана и ефикасност фотокаталитичке разградње применом TiO<sub>2</sub> Degussa P25, TiO<sub>2</sub> Wackherr и ZnO као фотокатализатора и UV зрачења. Нађено је да је фотокаталитичка разградња ФБ<sub>1</sub> и ФБ<sub>3</sub> применом TiO<sub>2</sub> Wackherr као фотокатализатора при природном рН (око 8) најефикаснији третман за њихово уклањање из водене средине. Међутим, у случају ФБ<sub>2</sub> фотокатализа се није показала погодна за његову фоторазградњу, јер применом сва три фотокатализатора долази до његове потпуне адсорпције.</p> <p>Надаље, испитан је утицај типова вода (матрикса) на брзину разградње ФБ<sub>1</sub> применом UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> третмана. Исто тако, да би се испитао утицај појединих јона чија је концентрација у одабраним типовима вода била највиша, као и хуминске киселине испитан је и њихов утицај додавањем у реакциону смешу количине која одговара испитиваним водама. Утицај јона и хуминске киселине на ефикасност разградње ФБ<sub>1</sub> је испитан применом UV и UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> третмана.</p> <p>Цитотоксична активност стандардних раствора различитих концентрација сва три фумонизина испитана је на четири ћелијске линије: Neuro-2a, MRC-5, H-4-II-E i ВНК. Испитан је и цитотоксични утицај насталих интермедијера након примене различитих третмана за уклањање ФБ<sub>1</sub>, ФБ<sub>2</sub> и ФБ<sub>3</sub> на раст све четири ћелијске линије.</p>
Датум прихватања теме од стране надлежног већа:	24.02.2020.
Датум одбране: (Попуњава одговарајућа служба)	
Чланови комисије: (титула, име, презиме, звање, институција)	<p>Председник: др Даниела Шојић Меркулов, редовни професор, Природно–математички факултет, Универзитет у Новом Саду</p> <p>Ментор: др Биљана Абрамовић, редовни професор у пензији, Природно–математички факултет, Универзитет у Новом Саду</p> <p>Ментор: др Сандра Јакшић, виши научни сарадник, Научни институт за ветеринарство „Нови Сад“</p> <p>Члан: др Драгана Четојевић-Симин, научни саветник, Институт за онкологију Војводине и редовни професор, Универзитет Сингидунум</p>
Напомена:	



KEY WORD DOCUMENTATION<sup>2</sup>

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	Ivana Jevtić
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	Dr. Biljana Abramović, Retired Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad Dr. Sandra Jakšić, Senior Research Associate, Scientific Veterinary Institute "Novi Sad"
Thesis title:	Direct and indirect photolysis of fumonisins in the aquatic environment as well as assessment of their toxicity
Language of text (script):	Serbian language (latin)
Physical description:	Number of: Pages 158 Chapters 6 References 352 Tables 11 Illustrations 47 Graphs - Appendices -
Scientific field:	Chemistry
Scientific subfield (scientific discipline):	Analytical Chemistry
Subject, Key words:	mycotoxins, fumonisins, fumonisins B series, photolytic degradation, photocatalytic degradation, effect of ions, toxicity, mammalian cell line
Abstract in English language:	Fumonisin of the B series (B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub> and B <sub>3</sub> ) are most often found in cereals and cereal foods, but their presence has also been confirmed in various types of water. Fumonisin can adversely affect human and animal health, and efforts are being made to find an effective method to eliminate them. To this end, the efficiency of fumonisin degradation in the aqueous medium was investigated using direct and indirect photolysis. On the example of direct photolysis of fumonisin B <sub>1</sub> (FB <sub>1</sub> ), the optimal conditions in terms of initial pH value were examined using UV and simulated solar radiation (SSR). In indirect photolysis, two treatments were applied, in the presence of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , respectively. In this case, the treatments were also optimized in terms of the initial pH value, as well as the concentration of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , i.e. by using UV and SS radiation. Furthermore, the efficiency of direct and indirect (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) photolysis of fumonisin B <sub>2</sub> (FB <sub>2</sub> ) was examined under UV and SS radiation, at two pH values. One pH value was chosen at which degradation is the most economical (pH ~8), and the other at which degradation is the most efficient (pH ~4). The synergistic effect between FB <sub>1</sub> and FB <sub>2</sub> during direct and indirect (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and UV/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ) photolysis was also investigated. The most efficient method of photolysis (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) was further used to test the degradation efficiency of fumonisin B <sub>3</sub> (FB <sub>3</sub> ). In addition, the efficiency of photocatalytic degradation was investigated using TiO <sub>2</sub> Degussa P25, TiO <sub>2</sub> Wackherr and ZnO as photocatalysts under UV radiation. Photocatalytic degradation of FB <sub>1</sub> and FB <sub>3</sub>

<sup>2</sup> The author of doctoral dissertation has signed the following Statements:

56 – Statement on the authority,

5B – Statement that the printed and e-version of doctoral dissertation are identical and about personal data,

5r – Statement on copyright licenses.

The paper and e-versions of Statements are held at the faculty and are not included into the printed thesis.

	<p>using TiO<sub>2</sub> Wackherr as photocatalysts at natural pH (about 8) was found to be the most effective treatment for their removal from the aquatic environment. However, in the case of FB<sub>2</sub>, photocatalysis did not prove to be suitable for its photodegradation, because the use of all three photocatalysts leads to its complete adsorption.</p> <p>Furthermore, the influence of water types (matrix) on the rate of FB<sub>1</sub> degradation using UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> treatments was investigated. Also, in order to examine the influence of individual ions whose concentration in the selected types of water was the highest, as well as humic acids, their influence was examined by adding to the reaction mixture an amount corresponding to the tested waters. The effect of ions and humic acid on the degradation efficiency of FB<sub>1</sub> was investigated using UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments.</p> <p>The cytotoxic activity of the standard solutions of different concentrations of all three fumonisins was examined on four cell lines: Neuro-2a, MRC-5, H-4-II-E and BHK. The cytotoxic effect of the resulting intermediates after application of different treatments to remove FB<sub>1</sub>, FB<sub>2</sub> and FB<sub>3</sub> on the growth of all four cell lines was also examined..</p>
Accepted on Scientific Board on:	24.02.2020.
Defended: (Filled by the faculty service)	
Thesis Defend Board: (title, first name, last name, position, institution)	<p>President: Dr. Daniela Šojić Merkulov, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Supervisor: Dr. Biljana Abramović, Retired Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Supervisor: Dr. Sandra Jakšić, Senior Research Associate, Scientific Veterinary Institute "Novi Sad"</p> <p>Member: Dr. Dragana Četojević-Simin, Pricincipal Research Fellow, Oncology Institute of Vojvodina and Full Professor, Singidunum University</p>
Note:	

# SADRŽAJ:

<b>LISTA SKRAĆENICA</b> .....	<b>1</b>
<b>1. UVOD</b> .....	<b>3</b>
<b>2. TEORIJSKI DEO</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1. MIKOTOKSINI</b> .....	<b>6</b>
<b>2.2. FUMONIZINI</b> .....	<b>12</b>
2.2.1. Fizičke i hemijske osobine fumonizina .....	13
2.2.2. Toksični efekti fumonizina .....	16
<b>2.3. UKLANJANJE MIKOTOKSINA</b> .....	<b>18</b>
2.3.1. Fizičke metode .....	21
2.3.2. Fizičko-hemijske metode .....	22
2.3.3. Hemijske metode .....	27
2.3.4. Biološke metode .....	31
<b>2.4. POJAVA MIKOTOKSINA U RAZLIČITIM VRSTAMA VODA</b> .....	<b>33</b>
<b>2.5. NAPREDNI PROCESI OKSIDACIJE</b> .....	<b>42</b>
2.5.1. Fotolitička razgradnja .....	43
2.5.1.1. Mehanizam fotolitičke razgradnje .....	43
2.5.1.2. Kinetika fotolitičke razgradnje .....	47
2.5.2. Fotokatalitička razgradnja .....	50
2.5.2.1. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje .....	50
2.5.2.2. Kinetika fotokatalitičke razgradnje .....	54
2.5.3. Uklanjanje mikotoksina iz vodene sredine .....	56
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO</b> .....	<b>66</b>
<b>3.1. HEMIKALIJE, RASTVORI I FOTOKATALIZATORI</b> .....	<b>66</b>
<b>3.2. PRIPREMA UZORAKA I PROCES FOTORAZGRADNJE</b> .....	<b>69</b>
<b>3.3. ANALITIČKI POSTUPCI</b> .....	<b>71</b>
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA</b> .....	<b>77</b>
<b>4.1. DIREKTNA FOTOLIZA</b> .....	<b>77</b>
<b>4.2. INDIREKTNA FOTOLIZA</b> .....	<b>82</b>
4.2.1. Indirektna fotoliza primenom H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	82

4.2.2. Indirektna fotoliza primenom $S_2O_8^{2-}$ .....	90
<b>4.3. FOTOKATALIZA .....</b>	<b>98</b>
<b>4.4. UTICAJ MATRIKSA .....</b>	<b>100</b>
4.4.1. Uticaj matriksa različitih tipova voda .....	101
4.4.2. Uticaj katjona .....	104
4.4.3. Uticaj anjona .....	108
4.4.3.1. Uticaj hloridnih jona.....	108
4.4.3.2. Uticaj nitratnog jona.....	110
4.4.3.3. Uticaj karbonatnih i hidrogen-karbonatnih jona.....	111
4.4.3.4. Uticaj sulfatnih jona.....	112
4.4.4. Uticaj huminske kiseline .....	113
4.4.5. Uticaj matriksa simuliranih voda .....	115
<b>4.5. PROCENA TOKSIČNOSTI .....</b>	<b>117</b>
4.5.1. Procena toksičnosti standardnih rastvora fumonizina .....	117
4.5.2. Procena toksičnosti smeše fumonizina i intermedijera razgradnje.....	119
<b>5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>129</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>134</b>

## LISTA SKRAĆENICA

ACN	Acetonitril
AF	Aflatoksin
AFB <sub>1</sub>	Aflatoksin B <sub>1</sub>
AFB <sub>2</sub>	Aflatoksin B <sub>2</sub>
AFG <sub>1</sub>	Aflatoksin G <sub>1</sub>
AFG <sub>2</sub>	Aflatoksin G <sub>2</sub>
AFM <sub>1</sub>	Aflatoksin M <sub>1</sub>
AOPs	Napredni procesi oksidacije ( <u>A</u> dvanced <u>O</u> xidation <u>P</u> rocesses)
BEA	Beauvercin
BHK	Bubreg hrčka (ćelijska linija)
DAD	Detektor sa nizom dioda ( <u>D</u> iode <u>A</u> rray <u>D</u> etector)
DMEM	Medijum ( <u>D</u> ulbeco's <u>M</u> odified <u>E</u> ssential <u>M</u> edium)
DON	Deoksinivalenol
EDTA	Etilendiamintetrasirćetna kiselina
EFSA	Evropska agencija za sigurnost hrane ( <u>E</u> uropean <u>F</u> ood <u>S</u> afety <u>A</u> uthority)
FAO	Organizacija za hranu i poljoprivredu ( <u>F</u> ood and <u>A</u> griculture <u>O</u> rganization)
FB	Fumonizini grupe B
FB <sub>1</sub>	Fumonizin B <sub>1</sub>
FB <sub>2</sub>	Fumonizin B <sub>2</sub>
FB <sub>3</sub>	Fumonizin B <sub>3</sub>
FB <sub>4</sub>	Fumonizin B <sub>4</sub>
FC <sub>1</sub>	Fumonizin C <sub>1</sub>
FC <sub>2</sub>	Fumonizin C <sub>2</sub>
FC <sub>3</sub>	Fumonizin C <sub>3</sub>
FC <sub>4</sub>	Fumonizin C <sub>4</sub>
FCS	Fetalni teleći serum ( <u>F</u> etal <u>C</u> alf <u>S</u> erum)
FLD	Fluorescentna detekcija ( <u>F</u> luorescence <u>D</u> etection)
GC-MS	Gasna hromatografija sa masenim spektrometrom ( <u>G</u> as <u>C</u> hromatography- <u>M</u> ass <u>S</u> pectrometry)
H-4-II-E	Epitelni karcinom jetre pacova (ćelijska linija)
HFB <sub>1</sub>	Hidrolizovani FB <sub>1</sub>
HFB <sub>2</sub>	Hidrolizovani FB <sub>2</sub>
HFB <sub>3</sub>	Hidrolizovani FB <sub>3</sub>
HPLC	Tečna hromatografija pod visokim pritiskom ( <u>H</u> igh <u>P</u> erformance <u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography)
HPTLC	Tankoslojna hromatografija visokih performansi ( <u>H</u> igh <u>P</u> erformance <u>T</u> hin <u>L</u> ayer <u>C</u> hromatography)
HS	Huminska kiselina
IARC	Međunarodna organizacija za istraživanje kancera ( <u>I</u> nternational <u>A</u> gency for <u>R</u> esearch on <u>C</u> ancer)
k'	Prividna konstanta brzine reakcije

LC–MS/MS	Tečna hromatografija sa tandemskim masenim spektrometrom ( <u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography with tandem <u>M</u> ass <u>S</u> pectrometry)
LOQ	Granica određivanja ( <u>L</u> imit <u>O</u> f <u>Q</u> uantification)
MCE	2-merkaptoetanol
MeOH	Metanol
MRC-5	Humani fetalni fibroblasti pluća ( <u>M</u> edical <u>R</u> esearch <u>C</u> ouncil cell strain 5; ćelijska linija)
Neuro-2a	Neuroblastom miša (ćelijska linija)
NIV	Nivalenol
OPA	<i>o</i> -ftaldialdehid
OT	Ohratoksin
OTA	Ohratoksin A
PAT	Patulin
PHFB <sub>1</sub>	Parcijalno hidrolizovani FB <sub>1</sub>
pHpzc	pH izoelektrične tačke (pH of <u>P</u> oint <u>Z</u> ero <u>C</u> harge)
PZ	Provodna zona
<i>r</i>	Koeficijent korelacije
SRB	Sulforodamin B
SSZ	Simulirano sunčevo zračenje
TCA	Propan-1,2,3-trikarboksilna kiselina (propane-1,2,3- <u>T</u> ri <u>C</u> arboxylic <u>A</u> cid)
TOC	Ukupni organski ugljenik ( <u>T</u> otal <u>O</u> rganic <u>C</u> arbon)
TRIS	Tris(hidroksimetil)amino-metan
UČV	Ultračista voda
UPLC	Tečna hromatografija pod ultravisokim pritiskom ( <u>U</u> ltrahigh <u>P</u> erformance <u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography)
UV	Ultraljubičasto ( <u>U</u> ltraviolet) zračenje
VZ	Valentna zona
WHO	Svetska zdravstvena organizacija ( <u>W</u> orld <u>H</u> ealth <u>O</u> rganization)
ZEA	Zearalenon

## 1. UVOD

Mikotoksini su sekundarni metaboliti gljiva, uglavnom produkovani iz *Aspergillus*, *Penicillium* i *Fusarium* rodova, koji mogu kontaminirati veliki broj različitih poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda, kao i hranu za životinje (Bryden, 2012; Streit i dr., 2013). Novija višegodišnja ispitivanja žitarica i hrane za životinje pokazala su veliku frekvenciju kontaminiranih uzoraka, koja na godišnjem nivou u svetu dostiže čak 64% pozitivnih uzoraka. Gljivične infekcije i produkcija mikotoksina se mogu javiti u polju i/ili tokom skladištenja žitarica, pri čemu najveći uticaj na sintezu mikotoksina imaju uslovi životne sredine (Streit i dr., 2013). Iako je veliki broj istraživanja sproveden na temu produkcije mikotoksina i njihove rasprostranjenosti u žitaricama, malo se zna o njihovoj distribuciji i postojanju u zemljištu i vodenoj sredini (Kolpin i dr., 2010; Schenzel i dr., 2010). Mogući izvori kontaminacije životne sredine mikotoksinima su kontaminirane žitarice na polju (Hartmann i dr., 2008; Bucheli i dr., 2008), stajsko đubrivo (Binder, 2007), kao i postrojenja za tretman otpadnih voda (Wettstein i Bucheli, 2010). Mikotoksini se u poslednje vreme smatraju mikropolutantima vodenih sistema (Bucheli i dr., 2008; Wettstein i Bucheli, 2010). Aktuelna su istraživanja mogućih migracionih puteva prenošenja mikotoksina sa kontaminiranih polja (kukuruz i pšenice), kroz zemljište do vode (Gromadzka i dr., 2015). Utvrđena je mogućnost produkcije fumonizina u vodenom matriksu (Oliveira i dr., 2018), kao i njihovo prisustvo u različitim vrstama voda (Waśkiewicz i dr., 2015).

Napredni procesi oksidacije (AOPs) se mogu koristiti za prečišćavanje vode koja sadrži organske zagađujuće materije, dovodeći do formiranja visoko-reaktivnih vrsta kao što su hidroksil-radikali ( $\cdot\text{OH}$ ) (Malato i dr., 2009). Prednost ovih procesa jeste potpuna mineralizacija zagađujućih materija (Malato i dr., 2003) i što se mogu koristiti za tretman kontaminanata vrlo niskih koncentracija bez formiranja sporednih proizvoda (Litter, 2005). Tokom AOPs, reaktivne vrste se mogu generisati fotohemijским putem (uključujući sunčevu svetlost) ili nekim drugim vidovima energije. Prednost  $\cdot\text{OH}$ -radikala je ta što može reagovati sa gotovo svim organskim jedinjenjima reagujući  $10^6$ – $10^{12}$  puta brže od alternativnih oksidanasa. Druga vrsta aktivnog kiseonika je superoksidni radikal-anjon ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) i njegov konjugovani kiseli oblik, hidroperoksidni radikal ( $\text{HO}_2^{\cdot}$ ), koji se takođe mogu formirati u ovim reakcijama, ali su daleko manje reaktivni od  $\cdot\text{OH}$ -radikala (Litter,

2005). Najčešće korišćeni AOPs su:  $O_3/H_2O_2$ , UV/ $O_3$ , UV/ $O_3/H_2O_2$ , UV/ $H_2O_2$ , Fentonova reakcija, foto-Fentonova i elektron-Fentonova reakcija, heterogena fotokataliza primenom titanijum-dioksida ( $TiO_2$ ),  $\gamma$ -radioliza, sonoliza i dr. (Ikehata i dr., 2006). Primenom UV/ $H_2O_2$  tretmana se može oksidovati širok spektar organskih zagađujućih materija u vodenoj sredini (Stefan i dr., 1996), ali se i procesima oksidacije persulfatom ( $S_2O_8^{2-}$ ) posvećuje sve veća pažnja pri tretmanu polutanata u vodi (Kamagate i dr., 2018).

Mnogi mikotoksini su fotosenzitivni i mogu se razgraditi primenom sunčeve i UV svetlosti,  $\gamma$ -zraka, tehnologijom pulsirajuće svetlosti (pulsed light technology), kao i primenom ozona (Abramović i dr., 2017). Ispitivanjem uticaja sunčevog i UV zračenja na mikotoksine u hrani utvrđeno je da talasna dužina UV zraka, intenzitet zračenja, vreme ekspozicije, vrsta mikotoksina, pH i debljina sloja ozračenog uzorka značajno utiču na efikasnost razgradnje (Diao i dr., 2015). Fotohemijaska razgradnja se razvila u efikasnu metodu za razgradnju i transformaciju AFB<sub>1</sub> (Liu i dr., 2011), zearalenon (ZEA) (Emídio i dr., 2017) i deoksinivalenol (DON; Bai i dr., 2017) u bezopasne supstance. Tehnologija pulsirajuće svetlosti nije često korišćena za razgradnju mikotoksina, ali se pokazala kao efikasna za razgradnju AFB<sub>1</sub>, DON-a, OTA i ZEA u vodenom rastvoru (Moraueu i dr., 2011). Pri ispitivanju uticaja  $\gamma$ -zračenja na razgradnju FB<sub>1</sub> u vodenom rastvoru nađeno je da se njegova koncentracija smanjila za 99,7% pri intenzitetu zračenja od 0,5 kGy (D'Ovidio i dr., 2007). Prisustvo vode ima važnu ulogu u razgradnji mikotoksina pomoću  $\gamma$ -zračenja, jer se radiolizom vode formiraju visokoreaktivna jedinjenja (Calado i dr., 2014). Ozon ( $O_3$ ) efikasno razgrađuje aflatoksine B<sub>1</sub>, (AFB<sub>1</sub>), B<sub>2</sub> (AFB<sub>2</sub>), G<sub>1</sub> (AFG<sub>1</sub>), G<sub>2</sub> (AFG<sub>2</sub>) (Agriopoulou i dr., 2016), fumunizin B<sub>1</sub> (FB<sub>1</sub>), ohratoksin A (OTA), ZEA i patulin (PAT) (Freitas-Silva i Venâncio, 2010) u vodenom rastvoru.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije su fumonizini B serije (FB<sub>1</sub>, FB<sub>2</sub> i FB<sub>3</sub>) koji se ujedno smatraju najrasprostranjenijim sekundarnim metabolitima vrste *Fusarium* (Waškiewicz i dr., 2015), kao i najčešćim kontaminantima žitarica (Yazar i Omurtag, 2008). Toksikološka procena fumonizina uglavnom se fokusira na FB<sub>1</sub> koji kod različitih životinja može izazvati: leukoencefalomalaciju (Gelderblom i dr., 1988), plućni edem (Harrison i dr., 1990; Haschek i dr., 2001) i ispoljiti citotoksičan i nefrotoksičan efekat (Gelderblom i dr., 1988). Prema Međunarodnoj organizaciji za istraživanje kancera (IARC, 2002) FB<sub>1</sub> je svrstan u 2B grupu, kao potencijalno kancerogen za ljude. Doktorska disertacija sadrži sledeća poglavlja: UVOD, TEORIJSKI DEO, EKSPERIMENTALNI DEO, REZULTATI I DISKUSIJA, ZAKLJUČAK i LITERATURA. *Teorijski deo se*



sastoji od opštih informacija vezanih za mikotoksine, njihovo nalaženje u vodi, sa detaljnim osvrtom na fumonizine. Zatim, sadrži pregled metoda koje se mogu koristiti za razgradnju mikotoksina, sa akcentom na napredne procese oksidacije, kao i na njihov mehanizam delovanja. U *Ekperimentalnom delu* su opisane korišćene hemikalije, priprema rastvora, aparatura koja je korišćena u radu, kao i postupci primenjeni u eksperimentalnom radu. U delu *Rezultati i diskusija* najpre je ispitana efikasnost direktne i indirektne fotolize primenom UV i SS zračenja na brzinu razgradnje FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub>. Zatim, ispitana je primena nekih od najefikasnijih katalizatora u razgradnji fumonizina. Efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> i FB<sub>3</sub> procenjena je primenom UV/TiO<sub>2</sub> Wachkerr-a. Proces razgradnje fumonizina ispitan je u različitim tipovima voda, kao i dodatkom jona, primenom direktne i indirektne fotolize. Rezultati proučavanja kinetike razgradnje prikazani su primenom hromatografskih merenja, tumačenjem rezultata dobijenih merenjem i izvođenjem zaključaka. Takođe je procenjeno delovanje fumonizina i njihovih proizvoda razgradnje na rast odabranih ćelijskih linija sisara.

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. MIKOTOKSINI

Mikotoksini su strukturno raznovrsne grupe jedinjenja, male molekulske mase, nastaju kao sekundarni metaboliti gljivica ili plesni (Zain, 2011). Smatraju se sekundarnim metabolitima jer nisu neophodni za rast gljivica, a javljaju se kao proizvodi primarnih metaboličkih procesa (Bräse i dr., 2009). Do danas nije u potpunosti utvrđena funkcija mikotoksina, ali se smatra da imaju ulogu u eliminaciji drugih mikroorganizama koji se nalaze u istom okruženju, kao i da pomažu parazitskim gljivama u invaziji na tkiva domaćina (Bräse i dr., 2009). Iako sve mikotoksine proizvode gljive, to ne znači da su svi toksični produkti gljiva mikotoksini (Hussein i Brasel, 2001). Najvažnije mikotoksine proizvode toksigene gljive iz pet rodova: *Aspergillus*, *Alternaria*, *Claviceps*, *Penicillium* i *Fusarium* (Marin i dr., 2013).

Prema literaturnim podacima, postoji više od 500 vrsta mikotoksina koje proizvodi oko 350 vrsta gljiva (Nielsen i Smedsgaard, 2003), pri čemu su istraživanja uglavnom fokusirana na toksične i/ili kancerogene, među kojima su aflatoksini (AF), ohratoksini (OT), fumonizini B grupe (FB), ZEA, PAT i trihoteceni (DON, T-2 i HT-2 toksin; Hussein i Brasel, 2001). Mikotoksini kontaminiraju najčešće žitarice i hranu za životinje, a frekvencija uzoraka koji su kontaminirani barem jednim od mikotoksina na godišnjem nivou iznosi i do 64% (Streit i dr., 2013), što vodi do velikih ekonomskih gubitaka i ozbiljnih zdravstvenih problema ljudi i životinja (Bräse i dr., 2009). Gljive su prirodno prisutne u mikroflori useva i hrani za životinje, ali na proizvodnju mikotoksina utiču faktori koji se mogu podeliti na: fizičke (relativna vlažnost, temperatura, vlaga i mehaničko oštećenje), hemijske (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, sastav supstrata, pesticidi i fungicidi) i biološke (sorta biljaka, stres, insekti, spore, oštećenja) (Bytesnikova i dr., 2021). Kombinacija ovih faktora stvara povoljno okruženje za rast plesni (slika 2.1) (Bytesnikova i dr., 2021). Na sintezu plesni i produkciju mikotoksina najviše utiču uslovi životne sredine, pri čemu se gljivične infekcije najčešće javljaju u polju i/ili tokom skladištenja (Streit i dr., 2013).



Slika 2.1. Šema faktora i njihovih kombinacija koji doprinose razvoju plesni u hrani za ljude i životinje (Bytesnikova i dr., 2021).

Varijacije temperature i vlage utiču na brzinu rasta gljivica kao i na količine proizvedenih mikotoksina, pri čemu neke gljive mogu proizvesti nekoliko različitih mikotoksina. Patogene gljivice koje kontaminiraju useve pre žetve, obično zahtevaju veću količinu vlage za kontaminaciju tj. oko 200–250 g/kg (Bryden, 2012) ili 22–25% (Haschek i Voss, 2013), nego one koje se mogu razmnožavati tokom skladištenja tj. oko 130–180 g/kg (Bryden, 2012) ili 13–18% (Haschek i Voss, 2013). Većina žitarica namenjenih ishrani životinja, sa sadržajem vlage iznad 130 g/kg je podložna rastu plesni i kontaminaciji mikotoksinima (Bryden, 2012). Što se temperature tiče, gljivice najviše rastu u opsegu između 20 i 30 °C, ali optimalan opseg može biti i ispod 0 °C i iznad 60 °C (Haschek i Voss, 2013), što govori o velikoj prilagodljivosti gljivica na različite temperature. Važno je napomenuti da proizvodnja toksina uglavnom nije povezana sa ukupnom gljivičnom biomasom, a ekološki uslovi za rast i proizvodnju mikotoksina se mogu značajno razlikovati između različitih vrsta gljiva (Magan, 2006). Fusariumski toksini se proizvode u žitaricama u uslovima visoke vlage u periodu oko žetve, dok je pre berbe kontaminacija useva uglavnom izazvana aflatoksinom, koja je povezana sa visokom temperaturom, oštećenjima izazvanim insektima i dugotrajnim uslovima suše (Bryden, 2012). U tabeli 2.1. dat je pregled glavnih karakteristika najvažnijih mikotoksina (Hojnik i dr., 2017).

Tabela 2.1. Pregled glavnih karakteristika najvažnijih mikotoksina (Hojnik i dr., 2017)

Vrsta mikotoksina	Glavni predstavnici	Producenti mikotoksina	Kontaminirana hrana	Tip strukture	Toksičnost
AF	AFB <sub>1</sub> , AFB <sub>2</sub> , AFG <sub>1</sub> , AFG <sub>2</sub> , aflatoksin M <sub>1</sub> (AFM <sub>1</sub> )	<i>Aspergillus spp.</i> : <i>A. flavus</i> , <i>A. parasiticus</i> , <i>A. nomius</i> , <i>A. bombycis</i> , <i>A. pseudotamari</i> , <i>A. ochraceoreus</i>	Usevi, žitarice, semenke, orašasti plodovi, začini	Difuranokumarini	Kancerogenost
OT	OTA, Ohratoksin B i C	<i>Aspergillus spp. i Penicillium spp.</i> : <i>A. ochraceus</i> , <i>A. aliaceus</i> , <i>A. auricomus</i> , <i>A. carbonarius</i> , <i>A. glaucus</i> , <i>A. meleus</i> , <i>A. niger</i> , <i>P. nordicum</i> , <i>P. verrucosum</i>	Usevi, voće, pivo, vino, sokovi, kafa	Poliketidni-derivati dihidroizokumarina vezanog za L-β-fenilalanin pomoću amidne veze	Nefrotoksičnost, mutagenost i kancerogenost
FB	Fumonizini serije A, B, C i D najčešći od njih su: FB <sub>1</sub> , FB <sub>2</sub> , FB <sub>3</sub>	<i>Fusarium spp.</i> : <i>F. verticillioides</i> , <i>F. proliferatum</i> , <i>F. napiforme</i> , <i>F. dlamini</i> , <i>F. nygamai</i>	Kukuruz i njegovi proizvodi	Propan-1,2,3-trikarboksilna kiselina	Citotoksičnost, kancerogenost

Tabela 2.1. Pregled glavnih karakteristika najvažnijih mikotoksina (Hojnik i dr., 2017) – nastavak

Vrsta mikotoksina	Glavni predstavnici	Producenti mikotoksina	Kontaminirana hrana	Tip strukture	Toksičnost
Trihoteceni	DON, nivalenol (NIV), T-2, HT-2 diacetoksiscirpenol	<i>Fusarium spp.</i> , <i>Myrothecium spp.</i> , <i>Phomopsis spp.</i> , <i>Stachybotrys spp.</i> , <i>Trichoderma spp.</i> , <i>Trichotecium spp.</i> , <i>Verticimonosporium spp.</i>	Usevi	Tetraciklični-12,13-epoksitrihoteceni	Inhibicija eukariotske DNK, RNK i sinteze proteina, mučnina, povraćanje, dijareja, gubitak težine i gubitak apetita, oštećenje jetre
Ergot alkaloidi	Ergometrin, ergotamine, ergosin, ergokristin, ergokriptin, ergokornin i odgovarajući –inin epimeri	<i>Claviceps spp.</i> , <i>C. purpurea</i>	Žito, trava	Tetraciklični ergolini (alkaloidi izvedeni od triptofana)	Neurotoksičnost, endokrini poremećaji
Drugi mikotoksini	Fusaproliferin, eniacini, beauvercin (BEA), moniliformin, PAT	<i>Fusarium spp.</i> , <i>Penicillium spp.</i> , <i>Aspergillus spp.</i> , <i>Eupenicillium spp.</i> , <i>Paecilomyces spp.</i> , <i>Byssochlamys spp.</i>	Usevi, voće, povrće, žitarice	Heksaterpenski ciklični heksadepsipeptidi, 3-hidroksiciklobut-3-en-1,2-dion, 4-hidroksi-4H-furo[3,2-c]piran-2(6H)-on	Citotoksičnost, abnormalna glukoneogeneza, genotoksičnost i mutagenost

U daljem tekstu akcentat će biti na mikotoksinima koje proizvode gljive roda *Fusarium*. Zbog negativnog uticaja prisustva mikotoksina u životnoj sredini na zdravlje ljudi i životinja, neophodno je prikupiti što više podataka koji definišu tačke rizika pojave mikotoksina kao i njihovo ponašanje u okruženju (Streit i dr., 2013; Lorenz i dr., 2019). Iako su mikotoksini uglavnom prisutni u niskim dozama, dugotrajna izloženost ljudi i životinja može negativno da utiče na zdravlje. Pojava toksičnosti izazvane mikotoksinima poznata je kao mikotoksikoza i javlja se nakon konzumiranja proizvoda koji su kontaminirani nekim mikotoksinom (Peraica i dr., 1999). Mikotoksikoze nastaju kao rezultat interakcije mikotoksina sa funkcionalnim molekulima i subcelularnim organelama kod ljudi ili životinja (Kiesling, 1986). Raznovrsnost ljudskih i životinjskih oboljenja koje izazivaju, može se pripisati širokom spektru različitih hemijskih struktura mikotoksina (Kiesling, 1986). Dokazivanje povezanosti između izloženosti ljudi nekom mikotoksinu sa odgovarajućom mikotoksikozom, vrlo je teško zato što su ljudi istovremeno, osim mikotoksinima, izloženi i raznim drugim toksinima (Peraica i Rašić, 2012). Mikotoksikoze se karakterišu time da bolest nije prenosiva, javlja se sezonski i uglavnom je povezana sa konzumiranjem hrane (Prodanov i dr., 2009). Količina toksina koja dovodi do štetnih efekata po zdravlje ljudi zavisi od vrste toksina, kao i od imunološkog sistema osobe (Bräse i dr., 2009). Mikotoksini mogu delovati hepatotoksično, nefrotoksično, genotoksično, teratogeno, imunosupresivno, estrogeno i/ili kancerogeno (da Rocha i dr., 2014) nakon gutanja, udisanja i kontakta sa kožom (Boonen i dr., 2012). Toksični efekti mikotoksina mogu biti akutni i/ili hronični, u zavisnosti od vrste toksina, doze, kao i zdravlja, starosti i nutritivnog statusa izložene osobe ili životinje (Bannett i Klich, 2003), a postoji i mogućnost da dođe do sinergijskog dejstva više mikotoksina (Creppy i dr., 2004). Akutne mikotoksikoze uglavnom nastaju pri izloženosti ljudi i životinja velikoj koncentraciji mikotoksina, česte su u zemljama sa tropskom klimom gde su povoljni uslovi za rast plesni i produkciju mikotoksina, a nešto su ređe u zemljama sa umerenom klimom. Hronične mikotoksikoze su posledica dugotrajne izloženosti nekom mikotoksinu i takođe su češće u tropskim zemljama (Peraica i Rašić, 2012). Do nedavno je zdravstveni rizik bio procenjen samo za oralni put prenošenja, međutim, i put inhalacije stiče naučni interes, dok je koža gotovo neistražen put ekspozicije. Iako koža predstavlja prirodnu prepreku za egzogena jedinjenja, mikotoksini male molekulske mase koji su rastvorljivi u lipidima, poseduju odgovarajuća svojstva za penetraciju kroz kožu, ako je ona izložena vazduhu i prašini koja sadrži mikotoksine.

AFB<sub>1</sub>, OTA, citrinin, ZEA i T-2 mogu prodrati kroz kožu, za razliku od FB<sub>1</sub> (Boonen i dr., 2012).

Brojna istraživanja ukazuju da se mikotoksini mogu naći gotovo svuda u okruženju (Streit i dr., 2013; Fromme i dr., 2016), a zabeleženo je njihovo prisustvo i u vodi (Mata i dr., 2015). Različiti autori su došli do različitih zaključaka o distribuciji, odnosno nastanku mikotoksina u vodenoj sredini. Prema Hartmann-u i dr. (2007) prisustvo mikotoksina u vodenom okruženju je rezultat oticanja vode sa poljoprivrednog zemljišta dok neki autori smatraju da su gljive sposobne da vrše biosintezu mikotoksina u vodi (Oliveira i dr., 2018).

*Fusarium* je globalno jedan od najvažnijih rodova gljiva, uzrokuje niz bolesti biljaka, proizvodi mikotoksine i negativno utiče na ljudsko zdravlje (Summerell i Leslie, 2011). Konidije, vrsta roda *Fusarium*, se mogu naći u bilo kojoj fazi sazrevanja žitarica kada za njihovu produkciju pogoduju uslovi životne sredine (Osborne i Strein, 2007). Istraživanjem je utvrđeno da postoji 61 vrsta gljiva roda *Fusarium*, od kojih 35 proizvodi ukupno 137 sekundarnih metabolita u laboratorijskim uslovima (Nijs i dr., 1997). Mnoge toksigene *Fusarium* vrste su takođe uobičajeni patogeni žitarica (Placinta i dr., 1999). Yazar i Omurtag (2008) izdvajaju sledeće mikotoksine kao najvažnije koje proizvode vrste roda *Fusarium*: T-2 toksin (proizvodi *F. sporotrichioides*), ZEA i DON (proizvode *F. graminearum*, *F. culmorum* i *F. crookwellense*) i fumonizini (proizvode *F. verticillioides*). Tri klase *Fusarium* mikotoksina su od posebnog značaja za zdravlje i produktivnost životinja, a to su: trihoteceni, ZEA i fumonizini. Trihoteceni se mogu podeliti u četiri grupe: A (toksini T-2 i HT-2, diacetoksciprenol), B (DON i NIV), C i D (Jimenez-Garcia i dr., 2018). Oni su mali amfipatički molekuli koji mogu da se kreću kroz ćelijsku membranu izazivajući imunološke probleme i povraćanje (Jimenez-Garcia i dr., 2018), dok su kod svinja povezani sa odbacivanjem hrane i mogu izazivati reproduktivne poremećaje (Placinta i dr., 1999). DON pripada B grupi trihotecena i najčešće kontaminira pšenicu, kukuruz, ječam, raž, ovas i pirinač (Sobrova i dr., 2010). Iako se smatra da je DON manje toksičan od drugih mikotoksina, on se ipak javlja u količinama dovoljno visokim da može izazvati neželjene efekte, pri čemu su gastrointestinalni organi ciljni organi ovog mikotoksina (Nešić i dr., 2013). Kao većina mikotoksina i DON je termički stabilan, te se javlja problem tokom celog postupka skladištenja i proizvodnje, ukoliko dođe do njegovog formiranja (Jajić i dr., 2005). ZEA se može nalaziti u žitaricama, soji, voću i povrću (Chilaka i dr., 2017), pri čemu je zajedno sa svojim derivatima poznat po estrogenskim svojstvima (Placinta i dr., 1999). Pored trihotecena i ZEA, zbog svoje

toksičnosti, potencijalne kancerogenosti, kao i zbog česte pojave u žitaricama, fumonizini su fuzarijumski toksini koji se sve češće istražuju širom sveta (Kamle i dr., 2019).

## 2.2. FUMONIZINI

Fumonizini su sekundarni metaboliti plesni *Fusarium verticillioides* (ranije *F. moniliforme*), *F. proliferatum* (Scott, 1993) i *F. nygamai* (Ross i dr., 1990), pri čemu su prvi put izolovani 1988. godine iz kulture *F. verticillioides* soj MRC 826 (Gelderblom i dr., 1988). Pojavljuju se širom sveta i nalaze se pretežno u kukuruзу i hrani na bazi kukuruza (Jakšić i dr., 2019), mada postoje sporadični izveštaji o njihovom prisustvu i u pšenici (Kushiro i dr., 2009; Jakšić i dr., 2012). Obzirom da je *F. verticillioides* glavni producent fumonizina, ispitan je uticaj različitih uslova životne sredine na njihovu produkciju. Optimalni uslovi pri kojima ovaj soj proizvodi fumonizine podrazumevaju temperaturu od 30 °C, aktivnost vode 0,99, salinitet 25 g/cm<sup>3</sup>, kao i pH 5, mada je ovaj soj pokazao dobru prilagodljivost i sposobnost produkcije umerene količine fumonizina pod širokim spektrom uslova (Fanelli i dr., 2013), pri čemu FB<sub>1</sub> može biti produkovan i na tečnim podlogama (Jackson i Bennett, 1990). Koncentracije fumonizina variraju u zavisnosti od geografskog područja, ali se često razlikuju i između dve lokacije u neposrednoj blizini (Haschek i Voss, 2013). Prema nekim istraživanjima, povećana količina i odnos masnih kiselina oleinske i linolne imaju uticaj na akumulaciju FB-a u biljkama (Dall'Asta i dr., 2012). Poznato je da je koncentracija fumonizina u ispucalim, slomljenim ili na drugi način oštećenim jezgrima generalno viša nego u celom zrnu. Obzirom da je gljivica endofitička i kukuruz koji deluje nekontaminirano može da sadrži fumonizine (Haschek i Voss, 2013). Toksini se stvaraju pre žetve ili za vreme rane faze sušenja žitarica, a njihova koncentracija se povećava tokom skladištenja. Sojevi roda *Fusarium* su nađeni i na zidovima vlažnih zgrada, pa je zbog toga moguća izloženost fumonizinima i putem disajnih organa (Peraica i Rašić, 2012). Kod genetski modifikovanog kukuruza primećena je veća otpornost na fumonizin, nego kod nemodifikovanog, zbog *Bacillus thuringiensis kurstaki* toksina, koji smanjuje invaziju gljivica. Dakle, koncentracija fumonizina je niža u genetski modifikovanom kukuruзу nego u nemodifikovanim sortama, pri čemu su ove sorte podložnije oštećenju insektima (Haschek i Voss, 2013). Fumonizini se javljaju širom sveta, ali se naročito visoke



koncentracije javljaju u Kini i Južnoj Africi, čak i do 100 mg/kg u kukuruзу domaće proizvodnje, dok su koncentracije manje od 1 mg/kg prisutne u SAD-u i Južnoj Americi, a kukuruz iz Kanade praktično ne sadrži fumonizin (Haschek i Voss, 2013). Rezultati analize uzoraka kukuruza prikupljenih u Srbiji tokom sedam godina, pokazuju frekvenciju kontaminacije od 82%, sa prosečnom koncentracijom od 1,515 mg/kg (Jakšić i dr., 2019).

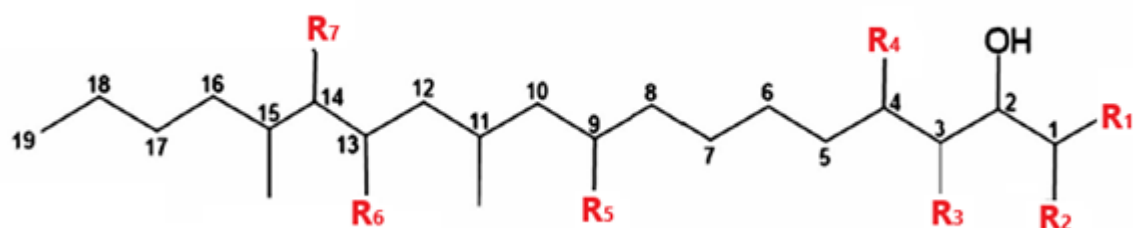
### 2.2.1. Fizičke i hemijske osobine fumonizina

Do danas je poznato 28 izomera fumonizina (Kushiro i dr., 2009), koji se mogu podeliti u četiri grupe: A, B, C i P (slika 2.2). Fumonizini B serije (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> i B<sub>4</sub>) su najzastupljeniji od pomenute četiri grupe (Scott, 1993), pri čemu su oni i najčešći prirodni kontaminanti žitarica (Yazar i Omurtag, 2008). FB<sub>1</sub> čini 70–80% od ukupno proizvedenih fumonizina, FB<sub>2</sub> 15–25%, a FB<sub>3</sub> 3–8% (Rheeder i dr., 2002). Biosinteza fumonizina B serije počinje formiranjem poliketida sa dve metil-grupe i terminalnom karbonilnom. U biosintetskoj reakciji kondenzacije poliketida sa alaninom formira se dug lanac od 20 ugljenikovih atoma (Lazzaro i dr., 2012). Fumonizini A serije (*N*-acetil-analozi B serije) u koju spadaju A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> i A<sub>4</sub>, nastaju acilovanjem amino grupe i proizvode se u malim količinama (Tamura i dr., 2014). Fumonizini C serije su strukturno slični B seriji osim što nemaju metil-grupu na C<sub>1</sub> koja je karakteristična za fumonizine A i B serije (Soriano i Dragacci, 2004). Fumonizini C<sub>1</sub> (FC<sub>1</sub>) i C<sub>2</sub> (FC<sub>2</sub>) su strukturno slični sa FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub> i fitotoksični su, dok su fumonizini C<sub>3</sub> (FC<sub>3</sub>) i C<sub>4</sub> (FC<sub>4</sub>) strukturno slični sa FB<sub>3</sub> i FB<sub>4</sub> i imaju umerenu fitotoksičnost (Lazzaro i dr., 2012). Fumonizini P serije (*N*-3-hidroksipiridinijum-analozi B serije) (Tamura i dr., 2014), se sintetišu na isti način kao fumonizini B serije (Lazzaro i dr., 2012), s tom razlikom što članovi P serije imaju 3-hidroksipiridinijum umesto amino grupe i vodonik umesto metil-grupe na C<sub>1</sub>. Smatra se da fumonizini P serije na kulturama plesni čine i do 30% nivoa FB<sub>1</sub> i stoga postoji zabrinutost da mogu biti odgovorni za neku od toksičnosti povezanih sa hranom koja je kontaminirana *Fusariumom* (Abbas i dr., 1998).

FB<sub>1</sub> je diestar propan-1,2,3-trikarboksilne kiseline (TCA) i 2*S*-amino-12*S*,16*R*-dimetil-3*S*,5*R*,10*R*,14*S*,15*R*-pentahidroksieikosana, u kome hidroksilne grupe na C<sub>13</sub> i C<sub>14</sub> formiraju estre sa dve TCA grupe na kraju lanca. Primarna amino grupa ima specifičnu ulogu u biološkoj aktivnosti FB<sub>1</sub>. FB<sub>2</sub>, FB<sub>3</sub> i FB<sub>4</sub> su manje zastupljeni i strukturno se razlikuju od FB<sub>1</sub> u broju i položaju hidroksilnih grupa na ugljovodoničnoj “kičmi”

molekula (Voss i dr., 2007). Fumonizini nemaju hidroksilne grupe na C<sub>5</sub> ili C<sub>10</sub>. Homolozi koji imaju acetil-, karboksimetil-, *N*-(1-deoksifruktoz-1-il) ili druge funkcionalne grupe vezane za azot nisu biološki aktivni (Haschek i Voss, 2013).

Najzastupljeniji fumonizin u prirodi je FB<sub>1</sub>, empirijske formule C<sub>34</sub>H<sub>59</sub>NO<sub>15</sub>. To je beo higroskopan prah (IARC, 2002), u vodi je rastvorljiv minimalno 20 mg/cm<sup>3</sup> (National Toxicology Program, 2000). Takođe se rastvara u metanolu (MeOH) i smeši acetonitril (ACN)–H<sub>2</sub>O. FB<sub>1</sub> je stabilan u smeši ACN–H<sub>2</sub>O (1:1, v/v) na 25 °C, a nestabilan u MeOH na 25 °C, pri čemu se formira monometil ili dimetilestar. Na -18 °C u MeOH je stabilan, kao i na 78 °C u puferskim rastvorima, pri pH 4,8–9,0 (IARC, 2002). Jackson i dr. (1996a) ispitivali su stabilnost FB<sub>1</sub> u vodenom rastvoru na temperaturama od 100–235 °C, na tri različite pH-vrednosti (4,0; 7,0 i 10,0). Na 175 °C pri pH 4,0 posle 30 min FB<sub>1</sub> je parcijalno hidrolizovan (PHFB<sub>1</sub>), dok je nakon 60 min potpuno hidrolizovan (HFB<sub>1</sub>). U parcijalno hidrolizovanom fumonizinu samo se jedna od dve TCA grupe uklanja. Na slici 2.2. prikazani su hidrolizovan i parcijalno hidrolizovani proizvodi FB<sub>1</sub>. Na sličan način dolazi do hidrolize i parcijalne hidrolize ostalih fumonizina B serije. Ovi molekuli postoje kao ravnotežna smeša C-13 i C-14 estara. Pri pH 10,0 glavni proizvod hidrolize bio je HFB<sub>1</sub>, dok je kod pH 4,0 i 7,0 bio detektovan i PHFB<sub>1</sub>. Na osnovu dobijenih rezultata je zaključeno da je FB<sub>1</sub> najmanje stabilan pri pH 4,0; zatim pri pH 10,0 i na kraju na pH 7,0. Nakon 175 °C tokom 60 min hidrolizovalo je više od 90% FB<sub>1</sub>, bez obzira na pH-vrednost. Kod FB<sub>2</sub> uočena je ista stabilnost na datim pH-vrednostima. FB<sub>2</sub>, kao i FB<sub>1</sub>, je amorfnja čvrsta materija (Gelderblom i dr., 1988), pri čemu je najmanje stabilan pri pH 4,0, a najstabilniji pri pH 7,0. Jackson i dr. (1996b) su nakon termičke obrade FB<sub>2</sub> na 200 °C tokom 60 min, kao proizvod hidrolize pri pH 10,0 identifikovali HFB<sub>2</sub>, dok je pri pH 4,0 i 7,0 bio prisutan i PHFB<sub>2</sub>. Nakon termičkog izlaganja FB<sub>2</sub> temperaturi od 200 °C tokom 60 min, došlo je do njegove potpune hidrolize, nezavisno od pH-vrednosti. Dakle, rezultati ukazuju da su FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub> prilično stabilni u vodenoj sredini (Jackson i dr., 1996a; 1996b). Visconti i dr. (1994) su ispitivali stabilnost FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub> tokom 6 nedelja skladištenja u ACN–H<sub>2</sub>O (1:1, v/v) i u MeOH na četiri temperature skladištenja (-18, 4, 25 i 40 °C). Hidroliza fumonizina u MeOH evidentna je posle 6 nedelja skladištenja na 4, 25 i 40 °C, dok kod uzoraka koji su čuvani na -18 °C nije došlo do hidrolize. Rastvori FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub> u ACN–H<sub>2</sub>O stabilni su tokom perioda od 6 meseci na temperaturi od -18, 4 i 25 °C. Prema do sada objavljenim istraživanjima, nema podataka o stabilnosti FB<sub>3</sub> i FB<sub>4</sub> u vodenoj sredini.



FUMONIZIN	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>
<b>A-serija</b>							
FA <sub>1</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	OH	OH	TCA	TCA
FA <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	OH	OH	TCA	TCA
FA <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	H	OH	TCA	TCA
FA <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	H	H	TCA	TCA
<b>Hidrolizovani proizvodi FA</b>							
HFA <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	H	OH	OH	OH
PHFA <sub>3a</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	H	OH	OH	TCA
PHFA <sub>3b</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	H	H	OH	TCA	OH
<b>B-serija</b>							
FB <sub>1</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	OH	OH	TCA	TCA
FB <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	OH	H	TCA	TCA
FB <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	H	OH	TCA	TCA
FB <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	H	H	TCA	TCA
FB <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	OH	OH	H	TCA	TCA
<b>Hidrolizovani proizvodi FB</b>							
HFB <sub>1</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	OH	OH	OH	OH
PHFB <sub>1a</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	OH	OH	OH	TCA
PHFB <sub>1b</sub>	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	OH	OH	TCA	OH
<b>C-serija</b>							
FC <sub>1</sub>	H	NH <sub>2</sub>	H	OH	OH	TCA	TCA
FC <sub>2</sub>	H	NH <sub>2</sub>	H	OH	H	TCA	TCA
FC <sub>3</sub>	H	NH <sub>2</sub>	H	H	OH	TCA	TCA
FC <sub>4</sub>	H	NH <sub>2</sub>	H	H	H	TCA	TCA
<b>P-serija</b>							
FP <sub>1</sub>	H	3HP*	H	OH	OH	TCA	TCA
FP <sub>2</sub>	H	3HP*	H	OH	H	TCA	TCA
FP <sub>3</sub>	H	3HP*	H	H	OH	TCA	TCA

\*3HP: 3-hidroksipiridinijum

Slika 2.2. Hemijske strukture glavnih fumonizina i njihovih proizvoda hidrolize (Maragos i dr., 1996; Poling i Plattner, 1999; Braun i Wink, 2018).

Za razliku od ostalih mikotoksina, FB su reaktivna jedinjenja koja mogu da se modifikuju preko primarne amino grupe, hidroksilne i karboksilne grupe (Dall'Asta i Battilani, 2016). Neki derivati fumonizina mogu nastati u procesima obrade hrane (Howard, 2002). Količine hidrolizovanih i delimično hidrolizovanih fumonizina koji se nalaze u prirodno kontaminiranom kukuruзу su mnogo manje od nehidrolizovanih fumonizina, te je izloženost ovim fumonizinima moguća, ili putem hrane ili kao metaboliti unetih fumonizina (Poling i Plattner, 1999). Procesom nikstamalizacije kukuruза uspešno se uklanjaju fumonizini, pri čemu nastaju manje toksični produkti HFB<sub>1</sub>, HFB<sub>2</sub>, HFB<sub>3</sub> i HFB<sub>4</sub> kojih ima u manjoj količini nego polaznog fumonizina (Poling i Plattner, 1999; Voss i dr., 2007).

### 2.2.2. Toksični efekti fumonizina

Na različitim eksperimentalnim životinjama nađeno je da fumonizini nisu akutno toksični, verovatno zbog toga što se slabo adsorbuju, ne akumuliraju se u organizmu, nemaju metaboličke aktivacije i brzo se izlučuju iz organizma. Njihova hronična toksičnost zavisi od vrste, soja i pola eksperimentalnih životinja (Peraica i Rašić, 2012), a među najtoksičnijim i najrasprostranjenijim je FB<sub>1</sub>. FB<sub>1</sub> izaziva plućni edem kod svinja (Haschek i dr., 2001), leukoencefalomalaciju kod konja (Gelderblom i dr., 1988), a kod pacova je uočena hepatotoksičnost i hepatokancerogenost (Gelderblom i dr., 1991). Pored toga, FB<sub>1</sub> čak i pri niskim koncentracijama pokazuju sinergističko dejstvo sa mikotoksinima kojima su ciljni organi jetra i bubrezi (npr., OTA, citrinin i AFB<sub>1</sub>) (Peraica i Rašić, 2012). Acetilacijom terminalne amino grupe u organizmu životinja smanjuje se citotoksičnost fumonizina i postaju relativno inaktivni (Abbas i dr., 1993).

Fumonizini, zbog svoje velike strukturne sličnosti sa sfingozinom i sfinganinom, utiču na sfingolipidni metabolizam, tako što prilikom biosinteze sfingolipida inhibiraju ključni enzim ceramid sintazu (Norred i dr., 1997; Solfrizzo i dr., 2004). Pri tome dolazi do velikog povećanja slobodnog sfinganina u biljnim i životinjskim ćelijama, u roku od nekoliko sati nakon izlaganja fumonizinu. Sfinganin se metaboliše u druge bioaktivne intermedijere ili se oslobađa iz ćelije (Riley i dr., 1996). Promena odnosa sfingozina i sfinganina u tkivima, urinu i krvi predstavlja potencijalni biomarker izloženosti fumonizinima kod različitih životinjskih vrsta (Solfrizzo i dr., 2004). Smatra se da akumulacija slobodnih sfingoidnih baza i poremećaj sfingolipidnog metabolizma

predstavljaju mehanizam toksičnosti fumonizina (Norred i dr., 1997), jer mogu da dovedu do apoptoze ćelija (Riley i dr., 2001). Međutim, prema Riley i dr. (1996) strukturna sličnost fumonizina sa sfingoidnim bazama nije neophodna da izazovu poremećaj sfingoidnog metabolizma.

Tokom inicijalnog tretmana pacova fumonizinima B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, N-acetilovanim derivatima FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub>, kao i proizvodima hidrolize fumonizina, u periodu od 21-nog dana, nađeno je da su samo fumonizini izazvali kancer, kao i značajno smanjenje telesne mase. U istom ogledu, komparativne studije citotoksičnosti u primarnim hepatocitima pacova, pokazale su da FB<sub>2</sub> ima najveći citotoksični efekat, a zatim FB<sub>3</sub> i FB<sub>1</sub> (Gelderblom i dr., 1993). Nađeno je da N-acetilovani FB<sub>1</sub> (FA<sub>1</sub>) ne blokira ceramid-sintazu, što ukazuje da nije toksičan (Norred i dr., 1997), odnosno smatra se da je manje toksičan od FB<sub>1</sub> u kultivisanim ćelijama bubrega psa, ćelijama hepatocita pacova (Abbas i dr., 1993), kao i jetri pacova (Norred i dr., 1997). N-acetil derivati su pokazali niži citotoksični efekat, u odnosu na polazne molekule u visokim koncentracijama (Gelderblom i dr., 1993), iako Van der Westhuizen i dr. (1998) smatraju da N-acetilovani FB<sub>1</sub> ima isti potencijal kao i FB<sub>1</sub> pri inhibiciji ceramid-sintaze. Kod miševa koji su tretirani sa fumonizinima i njihovim derivatima 28 dana, nije primećeno smanjenje telesne mase, dok su hepatotoksičnost i povećan odnos sfinganina i sfingozina zapaženi samo kod primene FB<sub>1</sub> (Howard, 2002). Sva četiri fumonizina C serije su citotoksična (Lazzaro i dr., 2012). Naime FC<sub>1</sub>, FC<sub>2</sub> i hidroksi-FC<sub>1</sub> su pokazali fitotoksične efekte slične kao FB<sub>1</sub>, što ukazuje da C<sub>1</sub> terminalna metil-grupa nije neophodna za biološku aktivnost. FC<sub>3</sub> i FC<sub>4</sub> pokazuju daleko manji fitotoksičan efekat od FC<sub>1</sub> i FC<sub>2</sub> (Sewram i dr., 2005). P fumonizini pokazuju slabu fitotoksičnost samo pri većim koncentracijama ( $\geq 10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ), dok su P i C serija pokazale sličan obrazac citotoksičnosti sa FB<sub>1</sub> (Abbas i dr., 1998).

Što se tiče hidrolizovanih produkata, nađeno je da je citotoksični potencijal HFB<sub>1</sub> jednak ili manji u poređenju sa roditeljskim jedinjenjem, pokazujući da ovaj metabolit izaziva lezije jetre i bubrega, poput fumonizina (Hendrich i dr., 1993). Takođe je zabeležena i njegova veća adsorpcija preko crevne sluznice, u odnosu na FB<sub>1</sub>. Hidrolizovani fumonizini B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> i B<sub>3</sub>, kojima nedostaju TCA grupe, su slabiji blokatori ceramid-sintaze u odnosu na nehidrolizovane. Prema Haschek-u i Voss-u (2013) u prečišćenom obliku, HFB<sub>1</sub> ima zanemarljivu biološku aktivnost u različitim studijama na glodarima. Međutim, alkalno kuvana kukuruzna kultura koja sadrži hidrolizovane fumonizine, ima biološku aktivnost tipičnu za fumonizine. Delimično hidrolizovani oblici

su identifikovani u fecesu pacova i nehumanih primata koji verovatno nastaju dejstvom bakterija u tankom crevu (Haschek i Voss, 2013).

Internacionalna agencija za istraživanje kancera klasifikovala je toksine *Fusarium moniliforme* kao potencijalno kancerogene za ljude zbog povezanosti pojave kancera jednjaka i konzumacije kontaminiranog kukuruza (grupa 2B) (IARC, 2002). Smatra se i da bi istovremena izloženost fumonizinima i aflatoksinima mogla biti uzrok nastanka primarnog karcinoma jetre u nekim kineskim pokrajinama (Peraica i Rašić, 2012). Zajednički stručni odbor za Svetsku zdravstvenu orhanizaciju (WHO) i Organizaciju za hranu i poljoprivredu (FAO) propisao je privremeni maksimalani dnevni unos za fumonizine (zbirno FB<sub>1</sub>, FB<sub>2</sub> i FB<sub>3</sub>) do 2 µg/kg telesne mase dnevno (FAO/WHO, 2002). U Srbiji su propisane maksimalne dozvoljene količine fumonizina u kukuruзу i proizvodima od kukuruza za ishranu ljudi usaglašene sa regulativom Evropske unije (Jakšić, 2014). Tako maksimalna dozvoljena količina FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub> u neprerađenom kukuruзу iznosi 4000 µg/kg, u proizvodima 1000 µg/kg, a u žitaricama za doručak 800 µg/kg (Sl. Glasnik RS 118, 2021).

### 2.3. UKLANJANJE MIKOTOKSINA

Obzirom da su mikotoksini stabilna jedinjenja i da se relativno malo zna o toksičnosti intermedijera koji nastaju pri njihovoj razgradnji, efikasna razgradnja mikotoksina danas je naučni izazov (Aiko i Mehta, 2015). Procesi sprečavanja kontaminacije žitarica gljivicama i mikotoksinima vrše se na kritičnim tačkama pre očekivane gljivične infekcije (Hojnik i dr., 2017). Mogu se primeniti u tri faze: pre žetve, tokom berbe ili u fazama rukovanja i nakon skladištenja (Hojnik i dr., 2017). Pošto su preventivne mere na terenu često nedovoljne ili mogu zakazati (Peraica i dr., 2002), potrebne su dodatne procedure za smanjenje sadržaja mikotoksina posle žetve (Humer i dr., 2016). Pretpostavka je da se metodama dekontaminacije oni ne mogu potpuno ukloniti, a da primenom nekih od metoda mogu nastati čak i toksičniji metaboliti (Peraica i dr., 2002). Prema Park (1993) proces dekontaminacije mikotoksina bi trebao da:

- i) ukloni, inaktivira ili uništi mikotoksine;
- ii) ne proizvodi i ne ostavlja toksične produkte;
- iii) ne menja nutritivnu vrednost proizvoda;

- iv) ne menja značajno tehnološka svojstva proizvoda; i
- v) ukoliko je moguće uništi spore gljivica.

Iako bi trebalo akcenat staviti na tretmane pre berbe, produkcija mikotoksina je neizbežna pod određenim uslovima okoline. Postoji veći broj metoda koje su razvijene za dekontaminaciju (fizičke, hemijske i biološke), ali samo neke od njih imaju praktičnu primenu (Aiko i Mehta, 2015). Podela ovih metoda se razlikuje od autora do autora, a neke od reprezentativnih metoda koje su našle svoju primenu su prikazane u tabeli 2.2.

*Tabela 2.2. Najčešće korišćene metode za uklanjanje mikotoksina (Leibetseder, 2006; Karlovsky i dr., 2016; Ismail i dr., 2018; Peng i dr., 2018; Murugesan i dr., 2021)*

Metode		Karakteristike
Fizičke	Sortiranje	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uklanjanje zagađenih delova</li> </ul>
	Pranje	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pranje radi sprečavanja prenošenja patogena</li> </ul>
	Adsorpcija	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorbensi mogu adsorbovati mikotoksin i tako smanjiti njihovu bioraspoloživost</li> <li>• Obično se koriste mineralni, biološki i organski adsorbensi</li> </ul>
	Segregacija na osnovu razlike u gustini	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Odvajanje zdravih od kontaminiranih zrna na osnovu fizičkih svojstava u različitim vrstama tečnosti ili na osnovu gustine</li> </ul>
Fizičko-hemijske	Fotohemijske metode	
	a) UV/viz zračenje	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uklanjanje mikotoksina korišćenjem fotonske energije sa ili bez katalizatora</li> <li>• Nastali <math>\cdot\text{OH}</math>-radikali oksiduju mikotoksine</li> </ul>
	b) Pulsirajuća svetlost	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uklanjanje mikotoksina fotohemijskim i fototermalnim efektima</li> </ul>
	c) Jonizujuće zračenje (gama-zraci ( $\gamma$ -zrak), elektronski snop ( $e^-$ -zrak), rendgenski zraci (X-zraci))	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Proizvode se elektroni i reaktivne vrste</li> <li>• Radioliza vode produkuje reaktivne vrste (<math>\cdot\text{H}</math> i <math>\cdot\text{OH}</math>)</li> <li>• Energija elektrona može direktno prekinuti molekulsku vezu mikotoksina</li> <li>• Reaktivne vrste uzrokuju indirektnu razgradnju</li> </ul>

Tabela 2.2. Najčešće metode za uklanjanje mikotoksina (Leibetseder, 2006; Karlovsky i dr., 2016; Ismail i dr., 2018; Peng i dr., 2018; Murugesan i dr., 2021) – nastavak

Metode	Karakteristike
Hladna plazma	<ul style="list-style-type: none"> <li>Formiranje reaktivnih vrsta koje toksična jedinjenja mogu transformisati u manje toksične proizvode. Reaktivne vrste uključuju: reaktivne radikale (<math>\cdot\text{OH}</math>, <math>\cdot\text{O}</math>, <math>\cdot\text{NO}</math>, <math>\cdot\text{NO}_2</math>, <math>\cdot\text{H}</math>), molekulske vrste (<math>\text{H}_2</math>, <math>\text{O}_2</math>, <math>\text{O}_3</math>, <math>\text{H}_2\text{O}_2</math>), jone (<math>\text{H}^+</math>, <math>\text{O}^+</math>, <math>\text{H}_3\text{O}^+</math>, <math>\text{H}^-</math>, <math>\text{O}^-</math>, <math>\text{H}_2^+</math>, <math>\cdot\text{OH}^-</math>), UV fotone i elektrone</li> </ul>
Elektrohemijske metode	<ul style="list-style-type: none"> <li>Oksidativno denaturisanje mikotoksina elektrolizovanom vodom koja sadrži radikale, hipohlorastu i hlorovodoničnu kiselinu, hipohloritni jon i gasoviti hlor</li> </ul>
Termička inaktivacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>Razgradnja toplotnim efektom</li> </ul>
Ekstrudiranje	<ul style="list-style-type: none"> <li>Postupak koji kombinuje izlaganje visokoj temperaturi i visokom pritisku u vrlo kratkom periodu</li> </ul>
Hemijske	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zasnivaju se na hidrolizi mikotoksina</li> </ul>
Hidroliza organskim i neorganskim kiselinama	
Amonijacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dodatak gasovitog amonijaka smanjuje toksičnost</li> </ul>
Nikstamalizacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kuvanje u alkalnom rastvoru može ukloniti perikarp zrna čime se uklanja mikotoksin</li> </ul>
Oksidacija ( $\text{O}_3$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Prvenstveno se oksiduju dvostruke veze u furanskom prstenu mikotoksina pri čemu nastaju manje toksični i proizvodi manje molekulske mase</li> </ul>
Redukcija	<ul style="list-style-type: none"> <li>Konverzija u derivate koji su manje toksični</li> </ul>
Aditivi	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dodavanje konzervansa na primer esencijalna ulja</li> </ul>
Biološke	<ul style="list-style-type: none"> <li>Razgradnja mikotoksina korišćenjem mikrobioloških vrsta (bakterije, gljivice, kvasci i drugi mikroorganizmi)</li> <li>Enzimaska razgradnja i adsorpcija mikotoksina uglavnom su uzrokovani enzimima koje luče mikroorganizmi</li> <li>Adsorpciona detoksikacija usled prisustva glukomanana na ćelijskim zidovima mikroorganizama</li> </ul>



### 2.3.1. Fizičke metode

Za fizičku dekontaminaciju hrane kontaminirane mikotoksinima uglavnom se koriste sledeće metode: sortiranje, pranje, adsorpcija i segregacija na osnovu gustine (tabela 2.2). Efikasnost metode zavisi od početnog stepena kontaminacije i distribucije mikotoksina u zrnju (Leibetseder, 2006).

**Sortiranje** (mehaničko odvajanje) nije potpuno pouzdana metoda jer infekcija plesni često nije homogena. Princip se zasniva na tome da se identifikuju i uklone vidno plesnivi ili verovatno kontaminirani uzorci koji su uglavnom slomljeni, sitni, obojeni ili lakši. Uklanjanje zagađenih delova se može vršiti ručno, mehanički ili elektronski (Spadaro i Garibaldi, 2017). Sortiranje se uglavnom primenjuje kod badema, oraha i kikirikija, dok je kod žitarica teže primetiti neke promene koje mogu biti izazvane mikotoksinima (Bata i Lásztity, 1999). Obzirom da AF fluoresciraju pod UV zračenjem, segregacija pod fluorescentnim svetlom je tehnika koja se često koristi za uklanjanje ovog mikotoksina iz kukuruza, kikirikija, oraha i pamuka (Hocking, 1997). Ručno sortiranje pokazalo se kao izuzetno efikasno u uklanjanju kukuruza kontaminiranog sa AFB<sub>1</sub> i FB<sub>1</sub>, pri čemu je procenat uklonjenog sa AFB<sub>1</sub> oko 94%, a FB<sub>1</sub> oko 95% (Matumba i dr., 2015). Van der Westhuizen i dr. (2011) nalaze da pri sortiranju i ispiranju kukuruza ukupno smanjenje sadržaja FB<sub>1</sub> iznosi 84%, što je rezultiralo u smanjenju dnevnog unosa toksina ovim putem za 62%.

**Pranje** je fizička metoda koja se može primenjivati za uklanjanje mikotoksina koji su rastvorljivi u vodi i mogu se isprati sa površine zrna. ZEA je slabo rastvorljiv u vodi, ali je dobro rastvorljiv u alkalnim rastvorima, pa se često kao alternativa za poboljšanje pranja koristi rastvor Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Tako na primer pranje ječma i kukuruza u tri puta destilovanoj vodi tokom 30 min dovodi do smanjenja sadržaja ZEA-a za 2–61%, a DON-a za 65–69%, dok je stajanje u 0,1 mol/dm<sup>3</sup> rastvoru Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u periodu od 72 h dovelo do potpunog uklanjanja toksina iz ječma, kukuruza i pšenice (Trenholm i dr., 1992). Koncentracija prethodno navedena dva mikotoksina smanjuje se za 44% nakon ispiranja zrna kukuruza česmenskom vodom u trajanju od 5 min, dok je nakon potapanja zrna kukuruza u 0,1 mol/dm<sup>3</sup> rastvora Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u trajanju od 24 h i naknadnim ispiranjem vodom smanjena koncentracija za još 35% (Rotter i dr., 1995).

**Adsorpcija** je jedan od načina smanjenja sadržaja mikotoksina u hrani vezujući se za adsorbens, pri čemu se sprečava adsorpcija mikotoksina u probavnom sistemu ljudi i

životinja (Alberts i dr., 2017). Adsorbensi se mogu podeliti na mineralne i organske adsorbense ili sintetičke polimere, od kojih se najčešće mineralni koriste za adsorpciju mikotoksina (Di Gregorio i dr., 2014). Komercijalno hidratisan natrijum-kalcijum-alumosilikat i egipatski montmorilonit, imaju odličnu sposobnost adsorpcije AFB<sub>1</sub> i FB<sub>1</sub> u vodenom rastvoru pri različitim koncentracijama mikotoksina koja je iznosila između 95–99% za AFB<sub>1</sub> i 85–93% za FB<sub>1</sub> (Aly i dr., 2004). Flores i dr. (1999) su našli da adsorpcija mikotoksina zavisi u velikoj meri i od njegove strukture. Zapravo, minerali alumosilikata imaju veći afinitet prema AFG<sub>1</sub> od AFB<sub>1</sub> zbog prisustva cikličnog estera u njegovoj strukturi. Modifikovani montmorilonit korišćen je i za adsorpciju ZEA (Feng i dr., 2008), dok je takođe jedan od ovih oblika gline bio efikasan adsorbens i za FB<sub>1</sub> (Liao i dr., 2014). Daković i dr. (2007) su našli da dolazi do efikasne adsorpcije FB<sub>1</sub> na nemodifikovanom zeolitnom adsorbensu, bogatom klinoptilolitom, koja je iznosila čak 90% pri pH 3. Aktivni ugljenik ima sposobnost da adsorbuje toksine, a toksini imaju afinitet da se adsorbuju na aktivnom uglju, te stoga dolazi do adsorpcije FB<sub>1</sub> u vodenom rastvoru, DON-a i aflatoksina u *in vitro* eksperimentima (Di Gregorio i dr., 2014).

Pored već opisanih metoda, neki autori ispituju mogućnost primene **segregacije na osnovu razlike u gustini** za uklanjanje mikotoksina. Pod segregacijom na osnovu razlike u gustini podrazumeva se odvajanje zdravih od kontaminiranih zrna na osnovu različite gustine u različitim vrstama tečnosti (voda, saharoza, rastvor NaCl i rastvor natrijum-peroksida) ili frakcionisanjem prema specifičnoj težini (Leibetseder, 2006). Segregacija na osnovu različite gustine zrna kontaminiranih aflatoksinom i nezagađenih zrna uspešno se koristi kod semena pamuka (Koltun i dr., 1974), kukuruza (Huff i Hagler, 1985) i kikirikija (Henderson i dr., 1989). Utvrđena je efikasnost ovog tretmana u odvajanju kontaminiranih zrna aflatoksinima od zdravih zrna kikirikija potapanjem u rastvor H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> različite koncentracije, pri čemu je zabeleženo smanjenje aflatoksina za 90% (Clavero i dr., 1993). Kombinacija razdvajanja kontaminiranih zrna na osnovu razlike u gustini i drugih metoda dekontaminacije pokazala se kao efikasna u smanjenju sadržaja mikotoksina u žitaricama (Leibetseder, 2006).

### 2.3.2. Fizičko-hemijske metode

Kao što se iz tabele 2.2 može videti, veći broj fizičko-hemijskih metoda se koristi za uklanjanje mikotoksina iz različitog matriksa.

**Fotohemijske metode** su našle široku primenu u razgradnji mikotoksina (Mao i dr., 2016; Zhu i Koutchma, 2019). Prednost ovih metoda u odnosu na termičke, o kojima će biti više reči kasnije, je da ne utiču na promenu kvaliteta prehrambenih proizvoda do kojih dovodi termička obrada (Hojnik i dr., 2017). Za fotohemijsko uklanjanje mikotoksina koriste se različiti tipovi zračenja.

*UV i sunčevo zračenje.* *In vitro* studija je pokazala da je UV fotoliza podjednako primenjiva kako u suvim uzorcima (zrnu), tako i u vlažnim medijumima, kao npr. vodi (o čemu će biti više reči u narednom poglavlju), ulju (Magzoub i dr., 2019), različitim sokovima (Chandra i dr., 2017), kao i da može da ublaži imunosupresivno dejstvo mikotoksina (Murata i dr., 2008). Pomoću UV zraka PAT je u soku od jabuke razgrađen približno 70% (Chandra i dr., 2017), odnosno 73% (Assatarakul i dr., 2012) i čak 98% kada se u sok od jabuke doda askorbinska kiselina (Zhu i dr., 2012). UV zračenje talasne dužine od 365 nm pokazalo se kao vrlo efikasno u smanjenju koncentracije aflatoksina u različim vrstama oraha, čak do 90% (Jubeen i dr., 2012), kao i u ulju kikirikija (Mao i dr., 2016). Toksičnost produkata razgradnje AFB<sub>1</sub> u ulju kikirikija je ispitivana na hepatocitima humanih embriona, što je pokazalo značajno smanjenje toksičnosti u poređenju sa polaznim jedinjenjem (Mao i dr., 2016). Pored UV fotolize i fotokataliza primenom UV zračenja se pokazala kao vrlo efikasna metoda za uklanjanje nekih mikotoksina. Fotokatalitički UV/TiO<sub>2</sub> postupak uklanjanja AFB<sub>1</sub> u kikirikijevom ulju, bio je efikasniji od direktne fotolize i stepen razgradnje je iznosio oko 61%. Zatim, Xu i dr. (2019) su koristili jod-TiO<sub>2</sub> za razgradnju AFB<sub>1</sub> u istom uzorku, pri čemu je postignuta efikasnost razgradnje od oko 82%, što je znatno viša efikasnost u odnosu na nedopirani TiO<sub>2</sub>. Isto tako, kompozit TiO<sub>2</sub> i aktivni ugalj (AC/TiO<sub>2</sub>) pokazao se kao vrlo efikasan u razgradnji AFB<sub>1</sub> u metanolu. Pri optimalnim uslovima se razgradi čak 98%, što je 22% više u odnosu na čist TiO<sub>2</sub>. Naime, šupljine (h<sup>+</sup>) i slobodni •OH-radikali oksiduju AFB<sub>1</sub> koji je adsorbovan na katalizatoru (Sun i dr., 2019). UCNP@TiO<sub>2</sub> (luminiscenti materijal kombinovan sa TiO<sub>2</sub>) je uspešno primenjen za razgradnju DON-a u uzorcima pšenice, pri čemu se razgradi oko 73% ovog toksina (Wu i dr., 2019). Kao što je u Uvodu već pomenuto, hibrid grafena i ZnO primenjen je za fotokatalitičku razgradnju DON-a, pri čemu se 99% razgradi tokom 30 min ozračivanja (Bai i dr., 2017). Pored UV zračenja, za razgradnju mikotoksina primenjivano je i simulirano sunčevo zračenje (SSZ). Primenom ovog postupka, efikasnost razgradnje DON-a u pšenici za 60 min pri pH 8 iznosi 100% uz korišćenje nanomikrosfera NaYF<sub>4</sub>:Yb,Tm@TiO<sub>2</sub> strukture jezgro-ljuska kao katalizatora (Wu i dr., 2020). Magzoub i dr. (2019) su zabeležili razgradnju od ≥99,4% AFB<sub>1</sub> i ≥99,2%

AFB<sub>2</sub> u ulju sudanskog kikirikija za samo 4 min na sobnoj temperaturi imobilizovanim TiO<sub>2</sub>. Fotohemijske metode se primenjuju i za razgradnju mikotoksina u vodenoj sredini, o čemu će biti više reči u narednom poglavlju.

Pri primeni *pulsirajuće svetlosti* u eliminaciji mikotoksina koriste se kratki i jaki bljesci (10<sup>-6</sup>-0,1s) širokog spektra talasnih dužina od 200 do 1100 nm (Mahendran i dr., 2019). Pulsirajuća svetlost se generiše akumuliranjem električne energije u kondenzatoru nekoliko sekundi, a zatim se oslobađa u lampi za pražnjenje gasa u kratkom vremenskom periodu (Abuagela i dr., 2018). Navedeni autori su zabeležili značajno smanjenje aflatoksina (91%) u uzorku kikirikija bez ljuske, dok je u kikirikiju sa ljuskom procenat smanjenja iznosilo 82% nakon tretmana u trajanju od 5 min pulsirajućim svetlom. Sličan procenat smanjenja primećen je u pirinču za 15 s (90% za AFB<sub>1</sub> i 87% za AFB<sub>2</sub>), odnosno 75% AFB<sub>1</sub> i 39% AFB<sub>2</sub> za 80 s (Wang i dr., 2016). Primena pulsirajuće svetlosti u eliminaciji mikotoksina u vodenoj sredini biće opisana u narednom poglavlju.

*Jonizujuće zračenje* proizvode nestabilni atomi koji imaju višak energije i/ili mase pri čemu postižu stabilnost odavanjem tih atoma ili emitovanjem viška energije ili mase koju atomi poseduju (Calado i dr., 2014). Kako je utvrđena mogućnost migracionih puteva mikotoksina u vodenu sredinu, kao i njihova produkcija u istoj, jonizujuće zračenje se sve češće vrlo uspešno primenjuje i u tretmanu kontaminiranih uzoraka vode (Markov i dr., 2015). Ovo zračenje utiče pre svega na razvoj gljivica, a pod određenim uslovima doprinosi razgradnji mikotoksina. Razgradnja mikotoksina pomoću  $\gamma$ -zračenja zavisi od nekoliko faktora kao što je sastav matrice, sadržaj vode, doza zračenja, vrste mikotoksina i njihova koncentracija (Calado i dr., 2018). Visoke doze  $\gamma$ -zračenja mogu negativno uticati na kvalitet prehrambenih proizvoda, kao što su žitarice i semenke, tako što smanjuju njihovo klijanje (Kottapalli i dr., 2003). Od jonizujućeg zračenja najčešće se primenjuje  $\gamma$ -zračenje u preradi hrane i vode (Ismail i dr., 2018). Prado i dr. (2003) zabeležili su smanjenje sadržaja AFB<sub>1</sub> u kikirikiju za 55-74% pri dozi od 15-30 kGy  $\gamma$ -zračenja. Ukoliko se primeni doza  $\gamma$ -zračenja od 10 kGy, efikasnost razgradnje AFB<sub>1</sub> u pirinču iznosi 88%, 90% kod ječma i 86% u mekinjama (Ghanem i dr., 2008). Razgradnja AFB<sub>1</sub> u uzorcima hrane negativno korelira sa sadržajem ulja u ozračenim uzorcima, pri čemu je efikasnost razgradnje u kikirikiju, koji je sadržao najviše ulja, 56,6%, dok je u kukuruzu sa nižim sadržajem ulja procenat razgradnje viši i iznosi oko 80% (Ghanem i dr., 2008). Novija studija pokazuje da doza od 15 kGy nije dovoljna za razgradnju AF i OTA u uzorcima badema. Naime, primenom ovog tretmana razgradi se 21% AFG<sub>1</sub> i 24% OTA

(Vita i dr., 2014).  $\gamma$ -zračenje od 8 kGy potpuno eliminiše DON iz brašna i pšenice (Aziz i dr., 1997), dok se pri dozi od 10 kGy koncentracija DON-a u uzorku soje smanjuje za 33%. Pri dozi od 10 kGy sadržaj ZEA se u kukuruzu redukuje za 25%, a T-2 u pšenici za 16% (Hooshmand i Klopfenstein, 1995).

**Hladna plazma** je jedna od novih tehnika koja se često koristi za dekontaminaciju žitarica. Mikotoksini se u prehrambenom materijalu razgrađuju reaktivnim vrstama ( $^1D$ ),  $O_3$ ,  $\cdot OH$ ,  $NO_x$  i  $NO_2$ ) koje su generisane hladnom plazmom, raskidajući hemijske veze u molekulu mikotoksina, što dovodi do razgradnje ili konverzije u druge proizvode (Mir i dr., 2021). Sistem argon-hladne plazme (pod pritiskom od 2 atm) korišćen je vrlo efikasno u cilju smanjenja sinteze  $FB_2$  i OTA od strane *A. niger* u plodovima palme (Ouf i dr., 2015). Park i dr. (2007) su opisali uspešnu razgradnju  $AFB_1$ , DON i NIV nakon samo 5 s primene plazme od argona pod atmosferskim pritiskom. Ispitivana je efikasnost hladne plazme pod atmosferskim pritiskom sa ambijentalnim vazduhom kao radnim gasom za razgradnju DON-a, ZEA, eniacina,  $FB_1$  i T-2 toksina, pri čemu su svi ispitivani mikotoksini u potpunosti razgrađeni nakon 60 s tretmana (ten Bosch i dr., 2017). Wielogorska i dr. (2019) su istraživali upotrebu hladne plazme pod atmosferskim pritiskom za dekontaminaciju mikotoksina u kukuruzu, pri čemu su našli da se za 10 min ukloni oko 66%  $AFB_1$  i  $FB_1$  iz zrna kukuruza. Tretiranjem semena ječma, koji je sadržao DON, plazmom pod niskim pritiskom u periodu od 4 min došlo je do smanjenja koncentracije DON-a za oko 50%. Takođe, ovaj proces bio je efikasan i za eliminaciju T-2 toksina (Kříž i dr., 2015). Ren i dr. (2017) su ispitivali efikasnost hladne plazme pri razgradnji  $AFB_1$  u prisustvu vlage u kikirikiju. Primećeno je da pri dodatku 6% vode u uzorke kikirikija dolazi do povećanja efikasnosti detoksikacije i smanjenja koncentracije  $AFB_1$  (72%) u poređenju sa uzorkom kikirikija u ACN, čija efikasnost razgradnje nakon tretmana iznosi 65%. Dužina trajanja tretmana je takođe bitan faktor u razgradnji mikotoksina ovom tehnikom. Aflatoksini  $AFB_2$  i  $AFG_2$  su najstabilniji na uticaj hladne plazme, a najnestabilniji je  $AFB_1$ , pri čemu se njegova koncentracija u lešniku za 12 min tretmana smanji za 70% (Siciliano i dr., 2016).

**Elektrohemijska oksidacija** je nova tehnologija za uklanjanje mikotoksina pri čemu se oksidacija vrši na elektrodi (Xiong i dr., 2019). Elektrohemijska oksidacija sve više pronalazi svoju primenu u prečišćavanju otpadnih voda, pri čemu je akcenat istraživača usmeren na povećanje efikasnosti oksidacije različitih zagađujućih materija primenom različitih elektroda, poboljšanje elektrokatalitičke aktivnosti i elektrohemijske

stabilnosti materijala elektroda (Chen, 2004). Xiong i dr. (2019) su proučavali elektrohemijsku oksidaciju DON-a koji se nalazio u vlažnom zrnju nakon destilacije i našli su da se za 60 min razgradi 86% DON-a, pri potencijalu od 0,5 V. Obzirom da se ovaj tretman uglavnom koristi u vodenoj sredini, o njegovoj primeni za uklanjanje mikotoksina biće nešto više reči u poglavlju 2.5.3.

Efikasnost *termičke inaktivacije* mikotoksina (razgradnja izazvana toplotnim efektom) zavisi od temperature, sadržaja vlage i od dužine tretmana. Takođe, promena pH i pritiska mogu da pomognu i olakšaju proces dekontaminacije (Spadaro i Garibaldi, 2017). Iako DON spada u mikotoksine koji su najotporniji na toplotu (Wolf i Bullerman, 1998), prilikom zagrevanja DON-a na 150 °C tokom 10 min, uz dodatak N- $\alpha$ -acetil-L-lizin-metil-estra, razgrađeno je 80% DON-a (Bretz i dr., 2006). Prženje palente smanjilo je sadržaj FB<sub>1</sub> za 70–80%, dok je nakon kuvanja 20–30 min u ključaloj vodi na 175 ili 200 °C, zabeleženo smanjenje koncentracije ovog toksina za 16–28% (Spadaro i Garibaldi, 2017). Najveća efikasnost razgradnje ZEA u vodenoj sredini primećena je nakon 60 min tretmana na temperaturi preko 175 °C, gde je više od 90% ovog mikotoksina razgrađeno, dok je potpuno uklanjanje zabeleženo nakon 30 min na 225 °C bez obzira na primenjenu pH-vrednost (Ryu i dr., 2003).

Pored već opisanih metoda, neki autori navode kao fizičke metode za uklanjanje mikotoksina *ekstrudiranje*. Postupak *ekstrudiranja* je veoma rasprostranjen u prehrambenoj industriji za smanjenje sadržaja mikotoksina. Ova metoda se pokazala kao vrlo efikasna kada je u pitanju inaktivacija DON-a (čak 95%), dok je skoro potpuno neefikasna u inaktivaciji AFB<sub>1</sub>, čak i pri dodatku natrijum-disulfita (Cazzaniga i dr., 2001). Za razliku od Cazzaniga i dr. (2001), Hameed (1993) je utvrdio da je primenom ekstrudiranja moguće smanjiti sadržaj aflatoksina za 50–80%, a uz dodatak amonijum-hidroksida ili amonijum-hidrogenkarbonata se postiže smanjenje i do 95%. Što se fumonizina tiče, ekstrudiranje se, takođe, pokazalo kao vrlo efikasna metoda za smanjenje sadržaja ovog mikotoksina. Tokom različitih uslova ekstrudiranja sadržaj FB se smanjuje za 46–76% (Katta i dr., 1999), 30–55% (Meister, 2001), 70–90% (Piñeiro i dr., 1999), odnosno 75–85% uz dodatak 10% glukoze (Bullerman i Bianchini, 2007). Iako se očekuje da je eliminacija FB<sub>1</sub> efikasnija pri višim temperaturama, Castelo i dr. (1998) su pokazali da je viša efikasnost dužeg vremena ekstrudiranja kukuruznog griza na 120 °C nego na 140 °C. Produkti hidrolize nisu identifikovani u ekstrudiranim uzorcima, te se može zaključiti da hidroliza u ovom slučaju nije mehanizam uklanjanja FB<sub>1</sub> (Castelo i dr., 1998; Piñeiro i dr., 1999). FB<sub>1</sub> se tokom ekstrudiranja razgradi oko 26%, a FB<sub>2</sub> 32% na

temperaturi od 70–105 °C nakon 5 min tretmana (De Girolamo i dr., 2001). Veće smanjenje sadržaja FB<sub>2</sub> je u slučaju kada je niži sadržaj vlage, za razliku od FB<sub>1</sub> kod koga je uklanjanje ekstrudiranjem efikasnije kada je sadržaj vlage viši (Castelo i dr., 1998; Meister, 2001).

### 2.3.3. Hemijske metode

Kao što se iz tabele 2.2 može videti, mikotoksini se mogu ukloniti i hemijskim putem primenom različitih organskih i neorganskih kiselina, kao npr. hlorovodonične (HCl), sirćetne, sumporne (Aiko i Mehta, 2015; Humer i dr., 2016), mravlje, propionske (Peraica i dr., 2002) i fosforne (Čolović i dr., 2019) kiseline. Isto tako primenjuju se i baze, kao npr. amonijak (Park, 1993), amonijum-hidroksid, kalcijum-hidroksid (Čolović i dr., 2019) i natrijum-hidroksid (Humer i dr., 2016). Takođe se koriste oksidacioni agensi, kao npr. vodonik-peroksid (Samarajeewa i dr., 1990), amonijum-persulfat (Shi i dr., 2017), ozon (McKenzie i dr., 1997) i natrijum-hipohlorit (Čolović i dr., 2019), kao i redukujući agensi, kao što su natrijum-hidrogensulfit, D-glukoza, D-fruktoza (Čolović i dr., 2019), limunska i mlečna kiselina (Humer i dr., 2016). Hemijskim tretmanom mikotoksini se transformišu u druga jedinjenja čija toksičnost mora biti procenjena, jer je ključno da tretman ne ugrožava kvalitet hrane, teksturu ili ukus hrane (Karlovsy i dr., 2016). Hemijski tretman je najefikasnije sredstvo za uklanjanje mikotoksina iz kontaminiranih proizvoda, ali je vrlo važno da se hemikalije koje se koriste budu bezbedne po zdravlje ljudi (FAO).

Tretmanom mikotoksina *jakim kiselinama*, kao na primer HCl, dolazi do konverzije mikotoksina u druga manje toksična jedinjenja (Karlovsy i dr., 2016) kao posledica hidrolize laktonskog prstena u slučaju aflatoksina (Ismail i dr., 2018). Takođe, vršena je razgradnja AFB<sub>1</sub> sirćetnom, limunskom i mlečnom kiselinom, pri različitim koncentracijama, na temperaturama od 37,5 do 80 °C u trajanju od 120 min. Iako nije utvrđena potpuna razgradnja, mlečna kiselina se pokazala kao najefikasnija jer je razgrađeno 85% AFB<sub>1</sub> na 80 °C (Aiko i dr., 2015). AFB<sub>1</sub> u brašnu od kikirikija se potpuno može hidrolizovati pomoću HCl na 100 °C (Waltanapat i dr., 1995). Tretmanom sa HCl (pH 2) dolazi do smanjenja količine AFB<sub>1</sub> i AFG<sub>1</sub> za 19%, odnosno 19,8% u vodenom rastvoru, u periodu od 24 h (Doyle i dr., 1982). Organske kiseline, kao što su mravlja, propionska i sorbinska kiselina, efikasno razgrađuju OTA u rasponu koncentracija od 0,25

do 1% u periodu do 24 h (Varga i dr., 2010). Mlečna i limunska kiselina (5%) korišćene su za razgradnju najzastupljenijih mikotoksina, pri čemu je nađeno da obe kiseline smanjuju koncentraciju mikotoksina posebno DON-a i njegovog derivata 15-acetil-DON-a za oko 50%. Tretman hrane mlečnom kiselinom značajno smanjuje koncentraciju DON-a i 15-acetil-DON-a nakon 5 h tretmana, dok tretman limunskom kiselinom zahteva znatno duže vreme dekontaminacije ovih mikotoksina (24 i 48 h). Koncentracija NIV-a smanjena je za oko 40% pomoću mlečne kiseline nezavisno od trajanja tretmana, dok se tretman limunskom kiselinom nije pokazao efikasnim u uklanjanju NIV-a (Humer i dr., 2016). Limunska kiselina se pokazala kao vrlo efikasna u razgradnji aflatoksina (97% nakon 15 min tretmana) (Méndez-Albores i dr., 2005).

**Amonijacija** je bila jedna od prvih proučavanih metoda za uklanjanje mikotoksina i pokazala se kao uspešna za detoksikaciju kukuruza kontaminiranog aflatoksinima. Bez obzira na njenu efikasnost, postoji mogućnost da primenom ovog tretmana dođe do stvaranja toksičnih jedinjenja ili do promene hranljivih sastojaka (Ismail i dr., 2018). Chelkowski i dr. (1981) su ispitivali uticaj stepena kontaminacije kukuruza ohratoksinom na efikasnost amonijacije. Naime, ako zрно sadrži 1–2 mg/kg OTA, može se potpuno detoksikovati tokom mesec dana (2% amonijaka, 15% vlage i na temperaturi 20 °C). Pomenuti autori smatraju da veoma visoke koncentracije OTA (50 mg/kg) ne mogu na ovaj način biti detoksifikovane. Iako se ZEA smatra jednim od najotpornijih mikotoksina na amonijaciju, jer se ne ukloni pod istim uslovima kao OTA i AF već su potrebni dodatni tretmani (Chelkowski i dr., 1981), moguće ga je razgraditi pomoću 2% amonijaka na 50 °C tokom 28 dana. Nakon postupka amonijacije primećene su promene senzornih karakteristika i hranljivih sastojaka, kao na primer, smeđa boja tretiranih žitarica i smanjenje sadržaja lizina i aminokiselina koje sadrže sumpor (Varga i dr., 2010). Ispitivanjem uticaja amonijacije (1, 2, 5% amonijaka, 15% vlage, 50 °C, 4 dana) na koncentraciju FB<sub>1</sub>, konstatovano je da dolazi do smanjenja koncentracije ovog toksina 80–90% u kulturi *F. moniliforme*, odnosno 50% u prirodno kontaminiranom kukuruzu (Norred i dr., 1991). Pri tretmanu FB<sub>1</sub> u kukuruzu (2% amonijaka, 13–15% vlage, 17–60 kPa, 20–125 °C, 60 min) došlo je do razgradnje ovog toksina (Park i dr., 1992).

**Nikstamalizacija**, odnosno alkalno kuvanje žitarica, pokazalo se kao efikasna metoda za razgradnju fumonizina i aflatoksina. Voss i dr. (2013) su utvrdili da primenom ovog tretmana dolazi do smanjenja količine FB<sub>1</sub> u kukuruzu kontaminiranom sa 1,8–4,2 mg/kg, čak za više od 90%. Primena tretmana koji predstavlja simuliranu nikstamalizaciju (Ca(OH)<sub>2</sub> sam ili u smeši sa NaHCO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) dovodi do potpunog uklanjanja FB<sub>1</sub> u



uzorku kukuruza (Park i dr., 1996), kao i do smanjenja AFB<sub>1</sub> za 40% i AFB<sub>2</sub> za 28% u tortilji od kukuruza (Abbas i dr., 1988).

Za **oksidaciju** mikotoksina najčešće se koriste: vodonik-peroksid, ozon i persulfat (Karlovsky i dr., 2016).

*Vodonik-peroksid* je primer oksidacionog agensa koji se koristi za kontrolu mikroorganizama u industriji hrane, za konzervaciju mleka u toku skladištenja i prerade mleka (Arefin i dr., 2017). Nađeno je da tretman sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utiče na inaktivaciju i redukciju sadržaja AFM<sub>1</sub> u mleku (Applebaum i Marth, 1982). Međutim, zbog štetnog uticaja rezidua H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na ljudsko zdravlje, neophodna je pažljiva upotreba peroksida i optimizacija uslova ovakvih tretmana hrane (Nguyen i dr., 2020). FDA je regulisala i maksimalno dozvoljene vrednosti ostataka peroksida u hrani koje su izuzetno niske i razlikuju se u zavisnosti od vrste namirnice (FDA, 2021). Za efikasnu razgradnju OTA pomoću H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> neophodno je zagrevanje na 100 °C i podešavanje pH iznad 10 (Fouler i dr., 1994). Dodatkom 0,2% rastvora H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 min pre tretmana bisulfitom, ovaj tretman postaje značajno efikasniji pri čemu se procenat razgradnje AFB<sub>1</sub> povećava na oko 65,5% (Altuğ i dr., 1990). Efikasnost razgradnje ZEA iznosi 83,9%, nakon 16 h na 80 °C pri dodatku 10% rastvora H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Abd Alla, 1997). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se u tretmanima dekontaminacije često koristi u kombinaciji sa nekim od oblika zračenja, o čemu će biti više reči u narednim poglavljima.

*Ozon* se uspešno može koristiti za razgradnju mikotoksina u različitim namirnicama (Krstović i dr., 2020). Mehanizam razgradnje nije potpuno jasan. Naime, pretpostavlja se da ozon reaguje sa funkcionalnim grupama mikotoksina, menjajući njihovu strukturu, pri čemu nastaju proizvodi sa manje dvostrukih veza, manje moleksulske mase koji su i manje toksični (Afsah-Hejri i dr., 2020). Li i dr. (2014) su pokazali da gasoviti O<sub>3</sub> ima značajan uticaj na smanjenje sadržaja DON-a kako u rastvoru, tako i u kontaminiranoj pšenici (93,6% se razgradi za 30 s primenom 10 mg/dm<sup>3</sup> O<sub>3</sub> za tretiranje rastvora DON-a koncentracije 1 µg/cm<sup>3</sup>). Krstović i dr. (2020) su ispitivali uticaj primene različite koncentracije ozona u periodu od 20 do 180 min na sadržaj DON-a, ZEA-a i OTA u mlevenom kukuruzu. Najveće smanjenje sadržaja DON-a (42,8%) primećeno je posle 180 min pri koncentraciji ozona od 85 mg/dm<sup>3</sup>. S druge strane, najviša efikasnost razgradnje ZEA (68,1%) i OTA (70,3%) ostvarena je pri koncentraciji ozona od 40 mg/dm<sup>3</sup> tokom 120, odnosno 180 min. Alexandre i dr. (2017) su ispitivali uticaj tretmana ozonom na efikasnost uklanjanja DON-a u uzorku integralnog pšeničnog brašna sa različitim nivoima vlage i u efluentu nastalom pri mokrom mlevenju. Rezultati istraživanja su pokazali veće smanjenje sadržaja DON-a sa povećanjem sadržaja vlage u

uzorku, kao i sa dužim izlaganjem uzorka tretmanu. Maksimalno smanjenje je bilo oko 80%, što ukazuje da je ozoniranje efikasna i perspektivna tehnologija za smanjenje sadržaja mikotoksina u različitim proizvodima. Međutim, proces je doveo do promene reološkog profila integralnog pšeničnog brašna, zbog čega autori zaključuju da su potrebne dalje studije kako bi se proces bolje razumeo. ZEA se u integralnom kukuruznom brašnu ukloni oko 62% primenom  $51,3 \text{ mg/dm}^3 \text{ O}_3$  tokom 60 min (Alexandre i dr., 2019). Gasoviti  $\text{O}_3$  se pokazao efikasan i u razgradnji  $\text{AFB}_1$  (57%) u uzorku kukuruznog griza primenom  $60 \text{ mg/dm}^3 \text{ O}_3$  tokom 480 min (Porto i dr., 2019). O primeni ozona u tretmanu mikotoksina u vodenoj sredini biće reči u narednom poglavlju.

*Persulfat* je jak oksidans koji je našao široku primenu u sanaciji tla i podzemnih voda i stiče sve veći naučni interes. On se obično primenjuje u obliku natrijumove, kalijumove ili amonijumove soli, pri čemu se različiti agensi mogu koristiti za njegovu aktivaciju (toplota, zračenje, pH, prelazni metali i dr.) (Tsitonaki i dr., 2010). Prema Matsuura i dr. (1981), dodatak 0,03% rastvora  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , uz zagrevanje na  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  tokom 15 min, razgradi oko 30% ZEA u uzorku pšeničnog brašna. Pri dodatku 0,5% rastvora  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  za tretiranje  $\text{AFB}_1$  u sporednim proizvodima industrije etanola, pri temperaturi od  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  tokom 1 h, sadržaj ovog mikotoksina je smanjen za 42–44% (Shi i dr., 2017).

Za **redukciju** mikotoksina najčešće se koristi natrijum-hidrogensulfid, koji ima afinitet da redukuje aflatoksine i trihotecene (Čolović i dr., 2019). Natrijum-hidrogensulfid koji se često koristi kao dodatak hrani i pićima, može dovesti do uklanjanja  $\text{AFB}_1$  i DON-a, dok  $\text{AFB}_2$  nije podložan dejstvu hidrogensulfida zbog nedostatka dvostruke veze u furanskom prstenu (Temba i dr., 2016). Takođe, ovaj agens se pokazao kao efikasan u smanjenju količine AF (96%) i OTA (77–100%) u crnom biberu (Jalili i Jinap, 2012), kao i AF u maslacu (44–98%) (Tabata i dr., 1994). Prilikom tretmana  $\text{AFB}_1$  u uzorku smokve dodatkom natrijum-hidrogensulfida (1%) na temperaturi od  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  tokom 72 h razgradi se 28,2% ovog mikotoksina (Altuğ i dr., 1990).

**Aditivi i konzervansi** koji se dodaju u hranu mogu uticati na razgradnju mikotoksina. Esencijalna ulja mogu biti korišćena u prevenciji stvaranja gljivica i mikotoksina. Utvrđeno je da na efikasnost uklanjanja ZEA može uticati vrsta eteričnog ulja i njegova koncentracija, temperatura, pH, kao i koncentracija toksina (Perczak i dr., 2016). Najveća efikasnost razgradnje ZEA (99%) dobijena je primenom ulja palmaroze (*Cymbopogon martini*), pri pH 4 i 6 na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (Perczak i dr., 2016). Različita ulja su ispitana u cilju povećanja efikasnosti razgradnje  $\text{FB}_1$  pri čemu je korišćeno citrusno,

eugenolovo, eukaliptusovo, anisovo i ulje cimeta. Najefikasnije je bilo ulje cimeta, čijom se primenom postiže razgradnja 94% FB<sub>1</sub> za 120 h (Xing i dr., 2014).

### 2.3.4. Biološke metode

Biološke metode se zasnivaju na biotransformaciji, enzimskoj razgradnji ili modifikaciji mikotoksina na manje toksične materije (Čolović i dr., 2019).

**Bakterije** poput *Actinomycetales*, *Mycobacterium* i *Lactobacillus* pokazale su se efikasne u razgradnji AFB<sub>1</sub>, kao i AFM<sub>1</sub> (Peng i dr., 2018). *Flavobacterium aurantiacum* bakterija eliminisala je AF koji je bio prisutan u medijumu, mleku, ulju, kikiriki puteru, kikirikiju i kukuruzu, dok je iz soje ovaj toksin delimično uklonjen (Ciegler i dr., 1966). *Corynebacterium rubrum* bakterija razgradi više od 99% AFB<sub>1</sub>, koji se nalazi u tečnoj kulturi, posle 4 dana tretmana (Mann i Rehm, 1976). *Bacillus sp.* LS100 može da razgradi DON u kontaminiranoj hrani, eliminišući na taj način njegove štetne efekte (Li i dr., 2011). Sojevi bakterija mlečne (*Lactic acid bacteria*) i propionske (*Propionic acid bacteria*) kiseline pokazali su se efikasni u razgradnji DON-a (55%), FB<sub>1</sub> (82%) i FB<sub>2</sub> (100%) (Niderkorn i dr., 2006). *Lactobacillus* se pokazao kao vrlo efikasan u razgradnji OTA koji je bio rastvoren u smeši benzen–ACN (99:1) i AFB<sub>1</sub> koji se nalazio u rasvoru benzen–sirćetna kiselina (97:3). Oba mikotoksina su inkubirana sa *L. rhamnosus* u medijumu tokom 1 h na 37 °C uz dodatak 5% CO<sub>2</sub>, pri čemu se koncentracija AFB<sub>1</sub> smanjila za 81%, a OTA za 47%. Pri istim uslovima uz dodatak 2 mol/dm<sup>3</sup> rastvora HCl umesto medijuma, efikasnost razgradnje se povećala i iznosila je 92% za AFB<sub>1</sub> i 73% za OTA (Turbić i dr., 2002). Različite vrste *Lactobacillus*-a mogu razgraditi OTA i do 94% u medijumu za rast ćelijske kulture (Böhm i dr., 2000). *L. rhamnosus* 6149 razgradi 51% PAT u vodenom rastvoru (Hatab i dr., 2012a) i 80,4% u soku od jabuke (Hatab i dr., 2012b). Ovaj soj bakterija pokazao se kao efikasan i za razgradnju FB<sub>1</sub> (82%) i FB<sub>2</sub> (100%) koji su se nalazili u kiseloj hranljivoj podlozi (Niderkorn i dr., 2006). *Pseudomonas* bakterije su sposobne za biorazgradnju ZEA, pri čemu je nakon 72 h razgrađeno 68% ovog toksina (Tan i dr., 2014).

**Ćelije kvasaca** poput *Saccharomyces cerevisiae* i *Pichia carribica* su pokazale veliku efikasnost u razgradnji PAT tokom fermentacije u sokovima jabuke (Moss i Long, 2002; Cao i dr., 2013). Cao i dr. (2013) zabeležili su razgradnju PAT od 58% pomoću *P. Carribica* nakon inkubacije na 28 °C tokom 12 h, odnosno 78% posle 30 h inkubacije.

Takođe, kvasac *Saccharomyces cerevisiae* pokazao se kao efikasan u razgradnji AFB<sub>1</sub> (Peng i dr., 2018). Neke od plesni i spora plesni delimično transformišu AFB<sub>1</sub> u nova fluorescentna jedinjenja (Ciegler i dr., 1966). Do danas je utvrđeno samo nekoliko sojeva kvasaca odgovornih za razgradnju FB<sub>1</sub>, kao što su *Exophiala spinifera* (Duvick, 2001) i *Delftia/Comamonas* (Benedetti i dr., 2006). Takođe, prema novijim istraživanjima, za razgradnju FB<sub>1</sub> mogu biti odgovorna dva gena *Sphingopyxis sp.*, pri čemu rekombinantni karboksiklasteri katalizuju deesterifikaciju FB<sub>1</sub> do HFB<sub>1</sub> (Heinl i dr., 2010). *Exophiala sp.* iako u ovom slučaju pripada karboksilesterazama, vrši i oksidativnu deaminazu (Duvick i dr., 1998). Bakutis i dr. (2005) su utvrdili da kvasci poput *Rhodotorula rubra*, *R. glutinis*, *Metschnikowsa pulcherima* i *Geotrichum fermentan* mogu da adsorbuju DON i tako smanje nivo kontaminacije u zrnima kukuruza. *S. cerevisiae* se pokazao efikasan u smanjenju sadržaja DON-a do 51% u suspenzijama posle 24 h tretmana (Liu i dr., 2019).

**Enzimska** detoksikacija mikotoksina ogleda se u ciljanoj modifikaciji hemijskih struktura enzimskim cepanjem ili konverzijom hemijskih veza, odnosno grupa, koje imaju ključnu ulogu u citotoksičnosti (Heinl i dr., 2010). Potpuna detoksikacija FB<sub>1</sub> postiže se deesterifikacijom pomoću karboksilesteraze i naknadnom deaminacijom HFB<sub>1</sub> aminotransferazama, uz formiranje 2-keto HFB<sub>1</sub>. Za ovu razgradnju odgovorna su dva gena koja potiču od bakterije *Sphingopyxis sp.* MTA144, gen koji kodira protein koji pokazuje sličnost sa karboksilesterazama, dok drugi gen kodira polipeptid koji je homologan aminotransferazi, klasa III (Heinl i dr., 2010). Zhao i dr. (2019) su izolovali novi bakterijski konzorcijum SAAS79, koji može da razgradi i do 90% FB<sub>1</sub> i to samo nakon 24 h inkubacije. Pored navedenog, proizveden je i aditiv za hranu za životinje na bazi enzima (*FUMzyme*) iz genetski modifikovanog soja *Komagataella pastoris*, koji je od strane Evropske agencije za sigurnost hrane (EFSA, 2016) ocenjen kao vrlo efikasan i siguran za razgradnju FB<sub>1</sub>. Enzimi lakaza i mangan-peroksidaza mogu da razgrade AFB<sub>1</sub> i do 90% (Ji i dr., 2016). Enzimska detoksikacija AFB<sub>1</sub> pomoću lakaze, rezultirala je efikasnim smanjenjem mutagenih svojstava AFB<sub>1</sub> (Alberts i dr., 2009).

## 2.4. POJAVA MIKOTOKSINA U RAZLIČITIM VRSTAMA VODA (Abramović i dr., 2017)

Dosadašnje studije o mikotoksinima uglavnom su bile fokusirane na njihovu produkciju i prisustvo u žitaricama. S druge strane, sve više pažnje se posvećuje proučavanju gljiva koje se nalaze u vodi za piće, pri čemu se one i njihovi metaboliti smatraju opasnim zagađivačima pitke vode, menjajući njen ukus i miris (Hedayati i dr., 2007; Al-gabr i dr., 2014). Mikrobiološka ispravnost vode jedan je od glavnih pokazatelja kvaliteta voda. Poslednjih godina, pored bakterija, kao parametri za procenu kvaliteta voda dodati su virusi, paraziti i gljivice (Banu i dr., 2016). Gljivice, pre svega filamentozne, mogu se pojaviti svuda, pa i u vodi. One mogu rasti u tolikoj količini u vodi, da mogu uticati na zdravlje stanovništva ili mogu imati negativne efekte na kvalitet vode (Banu i dr., 2016). Najčešće izolovane gljivice u vodi za piće su: *Penicillium citrinum*, *P. glabrum*, kao i druge *Penicillium* vrste, zatim *Cladosporium cladosporioides* (Banu i dr., 2016), *Aspergillus spp.* (Sisti i dr., 2017), *Cladosporium*, *Rhizopus*, *Phoma* (Cabral i Pinto, 2002), *Acremonium*, *Alternaria*, *Exophiala*, *Mucor*, *Trichoderma* (Kadaifciler i Demirel, 2017) i dr. Filamentozne gljivice u sistemu za distribuciju pitke vode dovode do:

- i) blokiranja vodovodnih cevi;
- ii) promene organoleptičkih svojstava vode;
- iii) deluju kao patogeni ili alergeni; i
- iv) uzrokuju kontaminaciju vode mikotoksinima (Oliveira i dr., 2016).

Postoji nekoliko razloga zbog kojih izlaganje životne sredine mikotoksinima (i fitotoksinima) treba detaljnije ispitati:

- i) mikotoksini se javljaju u poljoprivrednim sistemima, a erozija i kompresija zemljišta rezultira smanjenim kapacitetom zadržavanja vode u mnogim poljoprivrednim oblastima, što uzrokuje povećanje sadržaja mikotoksina u vodenoj sredini;
- ii) mikotoksini doprinose kompleksnoj smeši (mikro)zagađujućih materija u okruženju;
- iii) za razliku od antropogenih hemikalija, prirodni toksini po definiciji imaju toksične efekte (Hoerger i dr., 2009).

Međutim, nema dovoljno informacija o izloženosti ljudi i životinja mikotoksinima iz površinskih i podzemnih voda. Prvobitno se očekivalo da je najveća koncentracija ovih

toksina u vodama u blizini njiva, međutim, njihova koncentracija u tim vodama varira, te migracioni put toksina u vodene ekosisteme nije potvrđen (Gromadzka i dr., 2015). Potencijalni putevi zagađenja životne sredine mikotoksinima su:

- i) drenažne vode i vode koje otiču sa polja na kojima se gaje zaražene biljke;
- ii) vode iz stočarskih objekata ili iz stajnjaka; i
- iii) ljudska aktivnost u postrojenjima za tretman otpadnih voda (Schenzel i dr., 2012a).

Istraživanja su pokazala da postoje varijacije u koncentracijama mikotoksina u drenažnim vodama tokom godine, što su istraživači objasnili sastavom i topografijom zemljišta, ali i vremenskim prilikama koje najviše utiču na spiranje tla, odnosno količinom padavina i sezonom topljenja snega. Hartmann i dr. (2007) su identifikovali prisustvo ZEA u drenažnoj vodi sa polja kao rezultat spiranja toksina sa kontaminirane pšenice, ali migracioni put toksina u vodene ekosisteme nije potvrđen uspostavljanjem značajne korelacije između koncentracije mikotoksina na usevima, u zemljištu i u površinskim vodama (Gromadzka i dr., 2015). Naime, statistički je utvrđena značajna negativna korelacija između koncentracije ZEA u vodi i u žitaricama, kao i između koncentracije ZEA u vodi i u zemljištu. Imajući u vidu vrlo nisku mogućnost sinteze ZEA u vodi, negativnu korelaciju autori objašnjavaju spiranjem toksina sa useva, odnosno iz zemljišta, dovodeći do povećanja njegovog sadržaja u vodenom ekosistemu i povezuju sa uticajem klimatskih uslova na povećanje koncentracije mikotoksina u vodi kako nakon žetve, tako i nakon obilnih padavina tokom proleća i jeseni, kada dolazi do pomenutog spiranja toksina sa useva, odnosno iz zemljišta. Iako plesni kao producenti mikotoksina mogu rasti u vodi (Kanzler i dr., 2008), rezultati istraživanja o mogućnosti produkcije mikotoksina u vodi su različiti. Naime, Babić i dr. (2017) smatraju da su nivoi mikotoksina u vodi niski, Russell i Paterson (2007) su objavili rezultate o produkciji ZEA u pijaćoj vodi, dok mogućnost produkcije AF u vodi nije utvrđena (Al-gabr i dr., 2014).

U cilju istraživanja prisustva mikotoksina u vodi sprovedena su ispitivanja različitih prirodnih voda: izvorske, površinske i podzemne vode, zatim voda iz vodovoda i rezervoara za vodu, kao i flaširane i česmenske vode za piće (tabela 2.3). U otpadnim vodama su zabeležene koncentracije ZEA od 0,33 do 19,8 ng/dm<sup>3</sup> ali Gromadzka i dr. (2015) smatraju da otpadna voda nije glavni izvor zagađenja površinskih voda sa ZEA. U rečnoj vodi je identifikovano i prisustvo metabolita ZEA (Laganà i dr., 2004; Emídio i dr., 2017) kao i u postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda (<20 ng/dm<sup>3</sup>). Smatra se da se ZEA i njegovi derivati javljaju kao posledica izlučivanja stoke koja je tretirana  $\alpha$ -

zearalenolom, iako je upotreba ovog jedinjenja zabranjena u Evropskoj uniji (Bucheli i dr., 2008). Prosečan sadržaj ZEA u uzorcima površinskih voda sa poljoprivrednog područja se kreće u opsegu 0,5–4,9 ng/dm<sup>3</sup>, dok su maksimalno izmerene koncentracije u pojedinim uzorcima iznosile od 11,4 do 51,1 ng/dm<sup>3</sup>, pri čemu su rezultati jasno pokazali da koncentracija zavisi od mnogih faktora, od kojih su najvažniji vremenski uslovi, godišnje doba i intenzitet padavina (koncentracija je najviša tokom leta i jeseni, nakon žetve; Gromadzka i dr., 2015). Pri ispitivanju prisustva ZEA u površinskim (reke i jezera), podzemnim i otpadnim vodama u Poljskoj, izmerene koncentracije bile su u opsegu 0–43,7 ng/dm<sup>3</sup> (Gromadzka i dr., 2009), pri čemu je najveća koncentracija izmerena u rečnoj vodi i to krajem oktobra meseca, kada je smanjena gljivična aktivnost. Ovo takođe ukazuje da je prisustvo ZEA rezultat ispiranja sa poljoprivrednog zemljišta kontaminiranog sa *Fusarium graminearum* (Bucheli i dr., 2008), a ne prisustva gljivica u vodi koje ih sintetišu. Slično prethodnim rezultatima, Hartmann i dr. (2008) su utvrdili da je maksimalna koncentracija ZEA u drenažnim vodama, koja iznosi 35 ng/dm<sup>3</sup>, tokom jula i avgusta. Prema rezultatima Kolpin-a i dr. (2010) u rečnim vodama je utvrđena značajna korelacija između prisustva ZEA i DON-a, pri čemu je DON detektovan tri puta češće od ZEA. Laganà i dr. (2004) su odredili DON u znatno višim koncentracijama od ZEA u drenažnim vodama. Najviše koncentracije DON-a uočene su u martu (583 ng/dm<sup>3</sup>), a prvi put je dokazano njihovo zadržavanje u zemljištu tokom zime i kasnije transport do vodenih tokova nakon otapanja snega (Kolpin i dr., 2010). U portugalskim rekama (Ribeiro i dr., 2015) najveće koncentracije DON-a su izmerene tokom proleća (246,1 ng/dm<sup>3</sup>) i leta (373,5 ng/dm<sup>3</sup>), dok ZEA nije detektovan.

Osim često detektovanog DON-a, Schenzel i dr. (2010) su prvi put utvrdili i prisustvo NIV-a i beauvericina (BEA) u drenažnoj i rečnoj vodi i to u koncentracijama od 6,7 ng/dm<sup>3</sup> NIV-a i 4,3 ng/dm<sup>3</sup> BEA u drenažnoj vodi, odnosno od 6,1 ng/dm<sup>3</sup> NIV-a i 5,9 ng/dm<sup>3</sup> BEA u rečnoj vodi. U drenažnim vodama sa inficiranog pšeničnog polja, detektovano je prisustvo hidrofилnih mikotoksina koji su nađeni i kao kontaminanti datih useva. Prema učestalosti pojave, najčešće je identifikovano prisustvo DON-a, NIV-a, BEA i ZEA, pri čemu su maksimalne koncentracije iznosile 1114,5 ng/dm<sup>3</sup> DON-a, 71,3 ng/dm<sup>3</sup> NIV-a, 10,4 ng/dm<sup>3</sup> BEA i 48,4 ng/dm<sup>3</sup> ZEA (Schenzel i dr., 2012b). Obimno ispitivanje uzoraka vode iz 32 vodena toka i 3 postrojenja za otpadne vode u SAD ukazalo je na prisustvo 9 od ispitivanih 33 mikotoksina (Kolpin i dr., 2010). Najzastupljeniji je bio DON, u 77% uzoraka, sa maksimalnom koncentracijom od 1662 ng/dm<sup>3</sup>. Slede NIV sa 59% pozitivnih uzoraka, zatim BEA sa 43% i ZEA sa 26%, a metaboliti ZEA, DON-a i

diacetoksiscirpenol su detektovani u manje od 20% uzoraka. Takođe je značajno napomenuti da je u 81% uzoraka zabeleženo prisustvo najmanje 2 toksina, u 52% tri, u 23% četiri, a u 5% pet, dok je jedan uzorak bio kontaminiran sa 6 mikotoksina. Izmerene koncentracije mikotoksina su bile relativno niske (niže od  $50 \text{ ng/dm}^3$ ), samo u 29 od 1044 (3%) uzoraka je izmereno više od  $100 \text{ ng/dm}^3$ , a u 3 (0,3%) više od  $1000 \text{ ng/dm}^3$  i to su bili DON i metaboliti ZEA ( $1828 \text{ ng/dm}^3$ ) (Kolpin i dr., 2014). Analizom izvora kontaminacije prirodnih voda Wettstein i Bucheli (2010) pretpostavljaju da otpadne vode i spiranje iz kontaminiranih poljoprivrednih zemljišta podjednako doprinose izloženosti DON-u, ali je ulazna dinamika različita u prostoru i vremenu. Naime, otpadne vode dospevaju u prirodne vode permanentno, ravnomerno i svuda, pa se tako koncentracija DON-a u otpadnim vodama tokom godine kreće u opsegu od 32 do  $118 \text{ ng/dm}^3$  (Wettstein i Bucheli, 2010).

Iako su FB rastvorni u vodi, retka su istraživanja o njihovom prisustvu u uzorcima prirodnih voda. Waśkiewicz i dr. (2015) su prvi saopštili rezultate o prisustvu  $\text{FB}_1$  u različitim videnim sistemima. Utvrđeno je da je prisustvo  $\text{FB}_1$  tokom godine u korelaciji sa godišnjim dobom pri čemu je maksimalna koncentracija iznosila  $48,2 \text{ ng/dm}^3$  u periodu nakon žetve (tokom septembra i oktobra), a najniža koncentracija ovog toksina je tokom zime i proleća i iznosila je  $21,9 \text{ ng/dm}^3$ . Fumonizini  $\text{FB}_2$  i  $\text{FB}_3$  nisu detektovani u uzorcima vode. Rezultati takođe potvrđuju da se fumonizini transportuju kišnicom kroz zemljište u vodene sisteme.

U flaširanim vodama za piće najčešće detektovani mikotoksini su:  $\text{AFB}_2$ , zatim  $\text{AFB}_1$  i  $\text{AFG}_1$ , kao i OTA, sa maksimalnim koncentracijama  $0,48 \pm 0,05 \text{ ng/dm}^3$   $\text{AFB}_2$ ,  $0,70 \pm 0,06 \text{ ng/dm}^3$   $\text{AFB}_1$ ,  $0,60 \pm 0,02 \text{ ng/dm}^3$   $\text{AFG}_1$  i  $0,26 \pm 0,06 \text{ ng/dm}^3$  OTA (Mata i dr., 2015). Takođe, koncentracija  $\text{AFB}_1$  je određena u izvorima vode za piće kao što su metro, rečne i bunarske vode, kao i vode iz bušotina i nadzemnih rezervoara u rasponu od  $0,052$ – $0,075 \text{ ng/dm}^3$  (Banu i dr., 2016). Smatra se da mikotoksini nisu detektovani u česmenskoj vodi zbog tretmana sa hlorom. Na osnovu ovih podataka, može se zaključiti da pojava mikotoksina u flaširanim vodama ne uključuje toksikološki rizik za odrasle osobe (Mata i dr., 2015).

Pošto je sadržaj mikotoksina u vodama nizak (tabela 2.3) koriste se savremene metode sa niskom granicom detekcije i granicom određivanja (LOQ) kako bi se odredila njihova koncentracija. Neke od tih metoda prikazane su u tabeli 2.3: tankoslojna hromatografija visokih performansi (HPTLC), tečna hromatografija pod visokim pritiskom (HPLC), tečna hromatografija sa tandemskim masenim spektrometrom (LC–MS/MS),



gasna hromatografija sa masenim spektrometrom (GC–MS), tečna hromatografija pod visokim pritiskom sa fluorescentnim detektorom (HPLC–FLD), tečna hromatografija pod visokim pritiskom sa nizom fotodioda (HPLC–PDA), tečna hromatografija pod visokim pritiskom sa masenim spektrometrom (HPLC–MS/MS), tečna hromatografija pod ultravisokim pritiskom sa tandemskim masenim spektrometrom (UPLC–MS/MS).

Na osnovu ovog pregleda može se zaključiti da je prisustvo mikotoksina u prirodnim vodama značajno. Prisustvo mikotoksina u vodi, naročito u vodi za piće može biti potencijalni problem koji zahteva praćenje, kao i rešavanje problema uklanjanja mikotoksina iz vode sa ciljem njihove razgradnje ili detoksikacije, bez narušavanja fizičkih, hemijskih i organoleptičkih karakteristika.

Tabela 2.3. Pojava mikotoksina u različitim vrstama voda

Mikotoksini	Vrsta vode	Koncentracija mikotoksina	Metoda određivanja	Period nalaženja	Literatura
AFB <sub>1</sub>	Metro voda, rečna voda, sirova voda, bunarska voda, podzemna voda	0,075 ng/dm <sup>3</sup> ; 0,075 ng/dm <sup>3</sup> ; 0,058 ng/dm <sup>3</sup> ; 0,065 ng/dm <sup>3</sup> ; 0,052 ng/dm <sup>3</sup>	HPTLC	–	Banu i dr., 2016
AFB <sub>2</sub>	Rezervoar hladne vode u zgradi	0,2–1,7 µg/dm <sup>3</sup>	HPLC–FLD	–	Paterson i dr., 1997
AFG <sub>2</sub>	Rezervoar hladne vode u zgradi	0–0,2 µg/dm <sup>3</sup>	HPLC–FLD	–	Paterson i dr., 1997
AFB <sub>1</sub> , AFM <sub>1</sub> , AFG <sub>1</sub> , AFG <sub>2</sub>	Pijaća voda	0–3,18 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Cele godine	Mhlongo i dr., 2020
DON	Drenažne vode	23 ng/dm <sup>3</sup> –4,9 µg/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Jul–avgust	Bucheli i dr., 2008
	Drenažna voda	0,8–1114,5 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Decembar, 2009.– oktobar 2011.	Schenzel i dr., 2012b
	Recipijent odvodnih voda	11, 16, 19 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Avgust	Bucheli i dr., 2008
	Rečna voda	do 22 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Jul–avgust	Bucheli i dr., 2008
	Rečna voda	132 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Jul–avgust	Hartmann i dr., 2008
	Rečna voda	59,5–373,5 ng/dm <sup>3</sup>	GC–MS	Sva godišnja doba	Ribeiro i dr., 2015

Tabela 2.3. Pojava mikotoksina u različitim vrstama voda, kao i njihove koncentracije– nastavak

Mikotoksini	Vrsta vode	Koncentracija mikotoksina	Metoda određivanja	Period nalaženja	Literatura
	Otpadne vode	32–118 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	April, jul, oktobar	Wettstein i Bucheli, 2010
	Rečna voda	n.d.*–583 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Mart–septembar	Koplin i dr., 2010
	Površinske i optadne vode iz postrojenja	1662 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Cele godine	Kolpin i dr., 2014
	Pijaća voda	8,4–96,1 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Cele godine	Mhlongo i dr., 2020
3-acetil-DON	Pijaća voda	18,7–145,7 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Cele godine	Mhlongo i dr., 2020
15-acetil-DON	Pijaća voda	15,2–71,6 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Cele godine	Mhlongo i dr., 2020
ZEA, $\alpha$ -zearalenol, $\beta$ -zearalenol	Voda iz postrojenja	3–18 ng/dm <sup>3</sup> , n.d.*–10 ng/dm <sup>3</sup> , n.d.*–8 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Mart–maj	Laganà i dr., 2004
	Reka	2–5 ng/dm <sup>3</sup> , n.d.*–3 ng/dm <sup>3</sup> , n.d.*–3 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Mart–maj	Laganà i dr., 2004
$\alpha$ -zearalenol	Površinske, optadne, vode iz postrojenja	1701 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Cele godine	Kolpin i dr., 2014
$\beta$ -zearalenol	Površinske, optadne, vode iz postrojenja	1828 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Cele godine	Kolpin i dr., 2014

Tabela 2.3. Pojava mikotoksina u različitim vrstama voda, kao i njihove koncentracije – nastavak

Mikotoksini	Vrsta vode	Koncentracija mikotoksina	Metoda određivanja	Period nalaženja	Literatura
ZEA	Površinske vode	0,5–4,9 ng/dm <sup>3</sup>	HPLC–FLD	Mart–decembar	Gromadzka i dr., 2015
	Rečna voda	0,3–5,2 ng/dm <sup>3</sup>	HPLC–FLD	Mart–oktobar	Gromadzka i dr., 2012
	Otpadne vode	12,7; 19,8; 18,2 ng/dm <sup>3</sup>	HPLC–FLD	Mart, avgust septembar	Gromadzka i dr., 2012
	Jezerska voda	0,3–14,2 ng/dm <sup>3</sup>	HPLC–FLD	Mart–oktobar	Gromadzka i dr., 2012
	Površinske, podzemne i otpadne vode	0,4–43,7 ng/dm <sup>3</sup>	HPLC–PDA	April–novembar	Gromadzka i dr., 2009
	Drenažne vode	3–35 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Jul–avgust	Hartmann i dr., 2008
	Drenažne vode	0–35 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Jul–avgust	Bucheli i dr., 2008
	Drenažne vode	6,0–48,4 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Decembar, 2009.– oktobar 2011.	Schenzel i dr., 2012b
	Rečna voda	Ispod LOQ	LC–MS/MS	Jul–avgust	Bucheli i dr., 2008
	Rečna voda	n.d.*–8 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Mart–Septembar	Kolpin i dr., 2010
	Pijaća voda	Nizak nivo	HPLC–FLD	Novembar	Rusell i Paterson, 2007
	Rečna voda	n.d.*–137,5 ng/dm <sup>3</sup>	GC–MS	Sva godišnja doba	Ribeiro i dr., 2015

Tabela 2.3. Pojava mikotoksina u različitim vrstama voda, kao i njihove koncentracije – nastavak

Mikotoksini	Vrsta vode	Koncentracija mikotoksina	Metoda određivanja	Period nalaženja	Literatura
FB <sub>1</sub>	Drenažna voda	17,6–48,2 ng/dm <sup>3</sup>	HPLC–FLD; UPLC–MS/MS	April–novembar	Waškiewicz i dr., 2015
	Rečna voda	27,4–55,6 ng/dm <sup>3</sup>	HPLC–FLD; UPLC–MS/MS	April–novembar	Waškiewicz i dr., 2015
	Jezerska voda	25,8–37,4 ng/dm <sup>3</sup>	HPLC–FLD; UPLC–MS/MS	April–novembar	Waškiewicz i dr., 2015
NIV	Drenažna voda	n.d.*–6,7 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Januar–jun	Schenzel i dr., 2010
	Drenažna voda	5,0–71,4 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Decembar, 2009.– oktobar 2011.	Schenzel i dr., 2012b
	Rečna voda	n.d.*–6,1 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Januar–jun	Schenzel i dr., 2010
BEA	Drenažna voda	n.d.*–4,3 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Januar–jun	Schenzel i dr., 2010
	Drenažna voda	1,4–10,4 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Decembar, 2009.– oktobar 2011.	Schenzel i dr., 2012b
	Rečna voda	n.d.*–5,9 ng/dm <sup>3</sup>	LC–MS/MS	Januar–jun	Schenzel i dr., 2010

n.d.\* - nije detektovan

## 2.5. NAPREDNI PROCESI OKSIDACIJE

Napredni procesi oksidacije obuhvataju širok spektar metoda koje se uspešno koriste za prečišćavanje voda. AOPs uključuje brze reakcije i neselektivnu oksidaciju jedinjenja, pri čemu je moguće tretiranje više zagađujućih materija istovremeno (Vilhunen i Sillanpää, 2010). Ovi procesi mogu biti pokrenuti UV-Vis zračenjem, električnom energijom,  $\gamma$ -zračenjem, mikrotalasima i ultrazvukom. Primeri AOPs koji se najčešće koriste za uklanjanje polutanata iz otpadnih voda su:  $O_3/H_2O_2$ ,  $UV/O_3$ ,  $UV/O_3/H_2O_2$ ,  $UV/H_2O_2$ ,  $UV/S_2O_8^{2-}$ , Fentonova reakcija, foto-Fentonova i elektro-Fentonova reakcija, sonoliza,  $\gamma$ -radioliza, heterogene fotokatalitičke reakcije primenom  $TiO_2$  i dr. (Ikehata i dr., 2006; Michael i dr., 2013). U principu, ovi procesi mogu biti podeljeni u dve velike grupe:

- i) fotoliza, pri čemu se koriste različite vrste zračenja za transformaciju molekula i
- ii) fotooksidacija, pri čemu se razgradnja jedinjenja zasniva na nastajanju i reakciji sa oksidativnim vrstama kao što su  $\cdot OH$ - i  $SO_4^{\cdot -}$ -radikali (Wang i dr., 2020).

Kao što je već pomenuto, AOPs se uglavnom zasnivaju na formiranju visokoreaktivnih  $\cdot OH$ - i  $SO_4^{\cdot -}$ -radikala koji efikasno uklanjaju mnoge zagađujuće materije (Vilhunen i Sillanpää, 2010; Yang i dr., 2020). Pored toga, i druge vrste radikala i aktivne kiseonične vrste, kao što su  $O_2^{\cdot -}$ , njegov konjugovani kiseli oblik,  $HO_2^{\cdot}$ , tripletni kiseonik ( $^3O_2$ ),  $O_3$ , kao i organski peroksidni radikali ( $R-O-O^{\cdot}$ ) mogu nastati tokom AOPs i biti uključeni u proces razgradnje (Litter, 2005; Ikehata i dr., 2006). Nastale radikalske vrste su uglavnom sposobne da reaguju sa organskim molekulima do potpune mineralizacije (u većini slučajeva) ili da dovedu do oksidacije nekih od komponenata živih ćelija sve dok ne ugroze njihovu aktivnost ili održivost (Malato i dr., 2009). Jedan od najvećih problema tokom primene AOPs može biti nastanak intermedijera razgradnje koji mogu biti toksičniji ili stabilniji od polaznog jedinjenja. Zato je procena toksičnosti intermedijera razgradnje vrlo važan segment kada se procenjuje efikasnost i ekotoksikološki rizik primene oksidativnog tretmana (Olmez-Hanci i dr., 2015). Fotokatalitička razgradnja sve više dobija na značaju u tretmanu otpadnih voda, a njene prednosti su u mnogim slučajevima

kompletna mineralizacija, niska cena, potrebni su blagi uslovi (temperatura i pritisak) za njeno efiksano odvijanje. Obzirom da je fotokatalitička razgradnja pokazala veliki potencijal za razgradnju zagađujućih materija i dalje je veliki naučni izazov postići što veću fotokatalitičku efikasnost (Bai i dr., 2017). Primena fotohemijske razgradnje mikotoksina u vodenoj sredini biće prikazana u poglavlju 2.5.3. Takođe, u narednim poglavljima biće prikazani mehanizmi i kinetika kako fotolitičkog, tako i fotokatalitičkog tretmana.

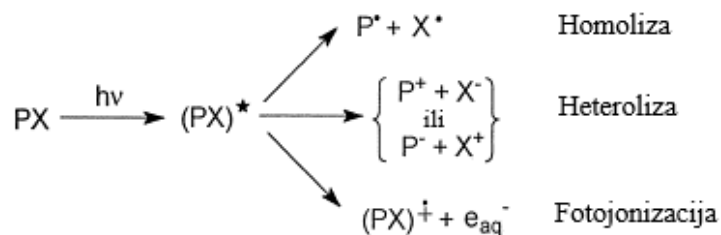
### 2.5.1. Fotolitička razgradnja

Fotoliza zagađujućih materija može da se vrši na dva načina: direktnim ili indirektnim putem. Razgradnja direktnom fotolizom se odigrava kada zagađujuća materija apsorbuje sunčevo (Emidio i dr., 2017), UV zračenje (Pereira i dr., 2007) i dr., nakon čega dolazi do njihove transformacije, o čemu će biti više reči u narednom odeljku. S druge strane, indirektna fotoliza se odigrava apsorpcijom svetlosti od strane oksidacionog agensa, kao što su na primer  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (Stefan i dr., 1996; Olmez-Hanci i dr., 2015), odnosno fotosenzitizera, kao što su rastvorene organske materije, nitratni/nitritni joni, Fe(III)/Fe(II)-organski kompleksi pri čemu nastaju različite vrste radikala (Emidio i dr., 2017). Nastale radikalske vrste u većini slučajeva su sposobne da mineralizuju organske molekule ili da oksiduju neke od komponenata živih ćelija sve dok ne ugroze njihovu aktivnost ili održivost (Litter, 2005; Malato i dr., 2009). Međutim, postoje slučajevi kada zagađujuće materije dobro apsorbuju UV zračenje, te njihova UV fotoliza može da bude značajna komponenta primenom bilo kog AOPs procesa pod dejstvom UV zračenja. UVC zračenje (200–280 nm) je od posebnog značaja za UV fotolizu u vodi jer pri navedenim talasnim dužinama i zagađujuće materije i matriks vode apsorbuju zračenje (Parsons, 2015).

#### 2.5.1.1. Mehanizam fotolitičke razgradnje

Pod direktnom fotolizom se podrazumeva proces transformacije hemijskih supstanci koji se zasniva na njihovoj direktnoj apsorpciji zračenja, a ne na stvaranju reaktivnih vrsta koje nastaju kao posledica UV zračenja (uglavnom  $\lambda = 254$  nm) (Wang i dr., 2020). Zagađujuće materije u vodi apsorbuju zračenje pri čemu prelaze u pobuđeno

stanje u dovoljno dugom vremenskom periodu potrebnom da se podvrgnu različitim hemijskim reakcijama (Cuerda-Correa i dr., 2020). Naime, pobuđeno singletno stanje kroz intersistem može da pređe u tripletno stanje čime se produžava trajanje pobuđenog stanja. Molekul u pobuđenom stanju može zatim da reaguje na različite načine među kojima su: homoliza, heteroliza i fotojonizacija (slika 2.3) (Burrows i dr., 2002).



Slika 2.3. Mogući hemijski procesi tokom direktne fotolize polutanta PX (Burrows i dr., 2002).

Efikasnost fotolitičkog procesa zavisi od molarnog apsorpcionog koeficijenta supstrata odnosno od strukture jedinjenja, kao i od njegove koncentracije, zatim od matriksa vode, tipa i doze UV zračenja (Michael i dr., 2013). Matriks vode ima različit uticaj na efikasnost fotolitičke razgradnje u zavisnosti da li su prisutne supstance koje deluju kao aktivatori ili inhibitori (Ribeiro i dr., 2019). U principu, očekuje se niža efikasnost uklanjanja supstrata u efluentima otpadnih voda u poređenju sa matriksom UČV, što se može objasniti prisustvom prirodnih organskih materija koje apsorbuju deo upadnog zračenja (Real i dr., 2010). Glavni faktori koji utiču na inhibitori efekat prirodnih organskih materija su:

- i) smanjenje intenziteta zračenja izazvano suspendovanim česticama;
- ii) uticaj prirodnih organskih materija kao hvatača  $\cdot\text{OH}$ -radikala; i
- iii) stvaranje nusproizvoda prirodnih organskih materija (Zhang i dr., 2017).

Ipak, komponente otpadne vode mogu povećati brzinu uklanjanja nekih supstrata indirektnom fotolizom koja je rezultat delovanja reaktivnih organskih specija nastalih različitim oksidativnim reakcijama u efluentu otpadnih voda (Neamtu i Frimmel, 2006).

Efikasnost fotolitičkog procesa se može značajno povećati ako se u reakcionu smešu dodaju oksidacioni agensi kao što su  $\text{H}_2\text{O}_2$  ili  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  i primeni UV zračenje, ali tada govorimo o indirektnoj fotolizi, odnosno o razgradnji senzitivizovanoj sa UV fotolizom



$\text{H}_2\text{O}_2$ , odnosno  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (Stefan i dr., 1996, Nienow i dr., 2008; Wu i Linden, 2008). Proces uključuje direktnu fotolizu, pri čemu se ciljno jedinjenje transformiše apsorpcijom UV fotona i indirektnu fotolizu, gde ciljno jedinjenja reaguju sa radikalom koji nastaje UV fotolizom  $\text{H}_2\text{O}_2$ , odnosno  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (Crittenden i dr., 1999; Abramović i dr., 2010).

UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretman pokazao je veliki potencijal za uklanjanje širokog spektra stabilnih organskih kontaminanata (Abramović i dr., 2010). Efikasnost razgradnje primenom UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana pored faktora navedenih kod direktne fotolize zavisi i od koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (Wu i Linden, 2008), temperature (García Einschlag i dr., 1997), pH-vrednosti i dr. (Wu i dr., 2016).  $\text{H}_2\text{O}_2$  apsorbuje UV zračenje (najčešće se primenjuje UVC,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) pri čemu homolitičkim cepanjem peroksidne veze ( $-\text{O}-\text{O}-$ ) dolazi do stvaranja  $\cdot\text{OH}$ -radikala (reakcija 2.1), tj. Deluje kao direktni fotohemijski reaktant. Nastali  $\cdot\text{OH}$ -radikali zatim oksiduju supstrat. Međutim,  $\text{H}_2\text{O}_2$  pri višoj koncentraciji reaguje i kao hvatač  $\cdot\text{OH}$ -radikala dajući manje reaktivne  $\text{HO}_2\cdot$ -radikale (reakcija 2.2) što usporava proces uklanjanja supstrata. Nadalje,  $\text{HO}_2\cdot$ -radikali mogu da stupe u reakciju sa  $\text{H}_2\text{O}_2$  dajući opet  $\cdot\text{OH}$ -radikale (reakcija 2.3a), ali i da reaguju kao hvatač  $\cdot\text{OH}$ -radikala i na taj način smanje efikasnost razgradnje supstrata (reakcija 2.3b). Međutim, može doći i do rekombinacije  $\text{HO}_2\cdot$ -radikala koja dovodi do ponovnog nastajanja  $\text{H}_2\text{O}_2$  (reakcija 2.4), što je takođe, nepoželjan proces (Ogata i dr., 1981; Abramović i dr., 2010; Krystynik i dr., 2018). Zbog toga se mora pažljivo odrediti optimalna koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  u cilju postizanja maksimalne efikasnosti tretmana, a i cena  $\text{H}_2\text{O}_2$  najviše doprinosi ukupnoj ceni UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana (Ribeiro i dr., 2019).



Mehanizam reakcije  $\cdot\text{OH}$ -radikala sa supstratom može biti trojak (Huang i dr., 1993):

- i) apstrakcija vodonika (nezasićena organska jedinjenja);

- ii) adicija OH-grupe (molekuli koji sadrže aromatični sistem ili višestruke ugljenik-ugljenik veze); i
- iii) transfer elektrona (neorganski joni).

Kao što je već bilo pomenuto,  $\cdot\text{OH}$ -radikal je snažan, neselektivan hemijski oksidans, koji brzo reaguje sa većinom organskih jedinjenja (Baxendale i Wilson, 1957) i čiji je oksidacioni potencijal od 1,9–2,7 V (Olmez-Hanci i dr., 2015). Mala selektivnost je korisno svojstvo  $\cdot\text{OH}$ -radikala koji se koristi za prečišćavanje otpadnih voda. Međutim,  $\cdot\text{OH}$ -radikal je nestabilan i mora se kontinuirano generisati hemijskim, fotohemijskim ili elektrohemijskim reakcijama (Marković i dr., 2015). Nedostatak primene UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana je niska koncentracija nastalih  $\cdot\text{OH}$ -radikala zbog niskog molarnog apsorpcionog koeficijenta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (18,6 dm<sup>3</sup>/(mol cm) na 253,7 nm) (Legrini i dr., 1993).

Iako se UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotolizom može oksidovati širok spektar organskih zagađujućih materija u različitim tipovima voda (Stefan i dr., 1996), procesu oksidacije persulfatom posvećuje sve veća pažnja u tretmanu polutanata u vodi (Kamagate i dr., 2018). Persulfatni anjon (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>), kao najčešći prekursor SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>-radikala, pokazuje veliki potencijal za razgradnju zagađujućih materija (Luo i dr., 2019). U velikom broju slučajeva koriste se različiti načini za aktiviranje S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> kako bi se generisali SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>-radikali, kao što su toplota, UV zračenje (najčešće λ = 254 nm), povećanje pH-vrednosti (pH > 10), kombinacijom sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kao i prelazni metali (Tsitonaki i dr., 2010). Obzirom da je S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> simetričan oksidans, u odnosu na peroksidne veze, baš kao i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pod dejstvom UV zračenja dolazi do homolitičkog cepanja pri čemu nastaju dva SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>-radikala (reakcija 2.5) (Olmez-Hanci i dr., 2015). SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>-radikali dalje mogu da reaguju sa vodom (reakcija 2.6) ili OH<sup>-</sup>-jonom (reakcija 2.7) što dovodi do stvaranja  $\cdot\text{OH}$ -radikala (Matzek i Carter, 2016; Yang i dr., 2020). Generisani SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> i  $\cdot\text{OH}$ -radikali su snažni oksidansi, kao što je već pomenuto, i kao takvi su sposobni da reaguju sa različitim zagađujućim materijama (reakcija 2.8) (Yang i dr., 2020).





$\text{SO}_4^{\bullet-}$ -radikali su visokoreaktivne vrste sa relativno kratkim poluvremenom života (30–40  $\mu\text{s}$ ). Poslednjih godina sve više pažnje se posvećuje oksidaciji  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -radikalom, zbog visokog redukcionog potencijala ( $E_0 = 2,5\text{--}3,1 \text{ V}$ ) (Olmez-Hanci i dr., 2015; Wu i dr., 2016). Obzirom da je  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -radikal elektrofilan, u reakcijama sa elektron-donorskim grupama, brzina reakcija će se povećavati (Tsitonaki i dr., 2010).

Prednosti AOPs na bazi  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -radikala u odnosu na  $\text{OH}^{\bullet}$ -radikale su:

- i)  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -radikali imaju viši oksidacioni potencijal od  $\text{OH}^{\bullet}$ -radikala (Wang i dr., 2019);
- ii)  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -radikali imaju duže vreme poluraspada (30–40  $\mu\text{s}$ ) od  $\text{OH}^{\bullet}$ -radikala (20  $\mu\text{s}$ ) i zbog toga može duže biti u kontaktu sa zagađujućim materijama radi razgradnje čime se povećava efikasnost (Xiao i dr., 2020),
- iii) za razliku od  $\text{OH}^{\bullet}$ -radikala koji reaguju sa polutantima putem tri mehanizma,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -radikali reaguju sa polutantima mehanizmom prenosa elektrona (Lian i dr., 2017).

Uprkos tome što UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  tretman ima široku primenu, u pogledu energetske efikasnosti UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  proces je ekonomski konkurentniji od UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (Luo i dr., 2019).

#### 2.5.1.2. Kinetika fotolitičke razgradnje

Kao što je ranije pomenuto, fotoreakcije su obično složene i opšta reakcija prikazana je reakcijom 2.9, gde je A reaktant, a P proizvod reakcije. U cilju detaljnijeg opisa kinetike fotorazgradnje reakcija 2.9 se može prikazati reakcijama 2.10.–2.12. (Zhu i Koutchma, 2019):



Tipična fotohemijska reakcija uključuje sledeće korake: apsorpciju fotona molekulom A (reakcija 2.10), zatim hemijsku transformaciju pobuđenog molekula A\* (reakcija 2.11) i gašenje ili fluorescencija (reakcija 2.12). Konstante brzine prethodnih reakcija označene su sa  $k_1$  ( $\text{m}^3/\text{J s}$ ),  $k_2$  (1/s) i  $k_3$  (1/s) (Hippler, 2003; Zhu i Koutchma, 2019). Pri umerenom intenzitetu zračenja druge kompetitivne elementarne reakcije obično mogu biti zanemarene. Teorijski, ako se pretpostavi da UV razgradnja supstrata sledi model reakcije u navedena tri koraka, brzine hemijskih reakcija mogu biti izražene jednačinama 2.13–2.15:

$$r_1 = -\frac{d[A]_1}{dt} = -\frac{d[h\nu]}{dt} = \frac{d[A^*]_1}{dt} = k_1[A][h\nu] \quad (2.13)$$

$$r_2 = -\frac{d[A^*]_2}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] \quad (2.14)$$

$$r_3 = -\frac{d[A^*]_3}{dt} = \frac{d[A]_3}{dt} = k_3[A^*] \quad (2.15)$$

Pod određenim pretpostavkama takvim kao kvazi-stacionarno stanje za fotoekscitovani molekul A\*, brzina nastajanja proizvoda P ili nestajanja supstrata A prati reakciju drugog reda (jednačine 2.16 i 2.17):

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_3} [A][h\nu] \quad (2.16)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [A][h\nu] \quad (2.17)$$

U mnogim eksperimentima  $[h\nu]$  se održava konstantnim budući da je UV izvor kontrolisan da emituje stalni intenzitet zračenja tokom kinetičkih merenja. Prividna ukupna brzina reakcije je tada pseudo-prvog reda. Pri konstantnom intenzitetu zračenja jednačina 2.13 se može napisati kao jednačina 2.18:

$$r_a = k_f E_a [A] \quad (2.18)$$

gde je  $r_a$  prividna konstanta brzine reakcije ( $\text{mol}/(\text{m}^3 \text{ s})$ ),  $k_f$  ( $\text{m}^2/(\text{W s})$ ) prividna konstanta brzine hemijske reakcije u zavisnosti od  $E_a$ , a  $E_a$  ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) gustina snage apsorbovanog UV zračenja (absorbed UV fluence rate). Iako se  $E_a$  tokom merenja može malo razlikovati zbog male promene brzine protoka apsorbovanog UV zračenja u reakcionom sistemu,

varijacije su obično zanemarljive. Pošto se proizvodi UV razgradnje tretiranih supstrata retko identifikuju, kinetika fotoreakcija se procenjuje merenjem smanjenja početne koncentracije supstrata. Na osnovu toga, brzina reakcije se može prikazati izrazom 2.19:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f E_a [A] \quad (2.19)$$

Logaritamski oblik jednačine 2.19 je prikazan izrazom 2.20:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_f E_a t \quad (2.20)$$

Ako  $E_a$  ima konstantnu vrednost, jednačina 2.20 dobija jednostavniji oblik (izraz 2.21):

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_a t \quad (2.21)$$

pri čemu je  $k_a = k_f E_a$  (1/s), odnosno prividna konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda.

Najznačajnija primena kinetičkog modela fotorazgradnje je procena smanjenja koncentracije supstrata u datom vremenskom intervalu tokom UV zračenja. Prividna konstanta brzine hemijske reakcije u funkciji od  $E_a$  predstavlja ukupne efekte fotohemijske prirode supstrata, mehanizma fotorazgradnje i talasne dužine emitovanog UV zračenja. S druge strane, brzina protoka apsorbovanog UV zračenja zavisi od načina zračenja, dizajna UV reaktora i svojstva medijuma/pufera u kome se nalaze ispitivani supstrati (Zhu i dr., 2012; 2014). Druga konstanta brzine reakcije,  $k_a$ , prikazuje direktnu vremenski zavisnu brzinu reakcije, u kojoj su obuhvaćeni svi faktori određenog eksperimenta.

Međutim, ukoliko se reakcija ne odigrava u tri faze, već se razmatra kompleksna fotoreakcija sa velikim brojem osnovnih koraka, potrebno je naglasiti da se red i (prividna) brzina reakcije moraju odrediti eksperimentalnim putem. Jednačine 2.20 i 2.21 omogućavaju fitovanje eksperimentalnih podataka (uklanjanje supstrata sa vremenom ozračivanja) korišćenjem modela pseudo-prvog reda. Linearnom regresijom može se proceniti linearni koeficijent regresije ( $r$ ), a prividna konstanta brzine reakcije može se izračunati iz nagiba regresione prave (Finčur i dr., 2017).

## 2.5.2. FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA

Fotokataliza je jedna od metoda AOPs, koja privlači sve veću pažnju kao „zelena“ metoda za dezinfekciju voda (Wang i dr., 2017), pri čemu je pokazala i veliki potencijal za uklanjanje organskih zagađujućih materija (Alkapan i dr., 2009; Abramović i Šojić, 2010; Chong i dr., 2010). U okviru fotokatalitičkih reakcija, razlikujemo homogene (čine jednofazni sistem) i heterogene (odvijaju se u dvofaznom sistemu) reakcije (Serpone i Emeline, 2002). Heterogena fotokataliza se zasniva na primeni poluprovodnika kao katalizatora za razgradnju organskih jedinjenja u prisustvu odgovarajućeg zračenja (UV, vidljivo ili sunčevo) koje će dovesti do pobuđivanja poluprovodnika (Serpone i Pelizzetti, 1989). Fotokatalitičke reakcije na poluprovodničkim prahovima privukle su veliku pažnju zbog efikasne razgradnje velikog broja aktivnih komponenata lekova (antibiotika, analgetika, steroida, hormona, psihoaktivnih supstanci i dr.), alkana, haloalkana, alifatičnih alkohola, karboksilnih kiselina, alkena, aromatičnih i haloaromatičnih jedinjenja, polimera, površinski aktivnih supstanci, pesticida, boja i dr. primenom sunčevog zračenja (Malato i dr., 2009). Takođe, heterogena fotokataliza je počela da se koristi i za razgradnju mikotoksina (Sun i dr., 2019).

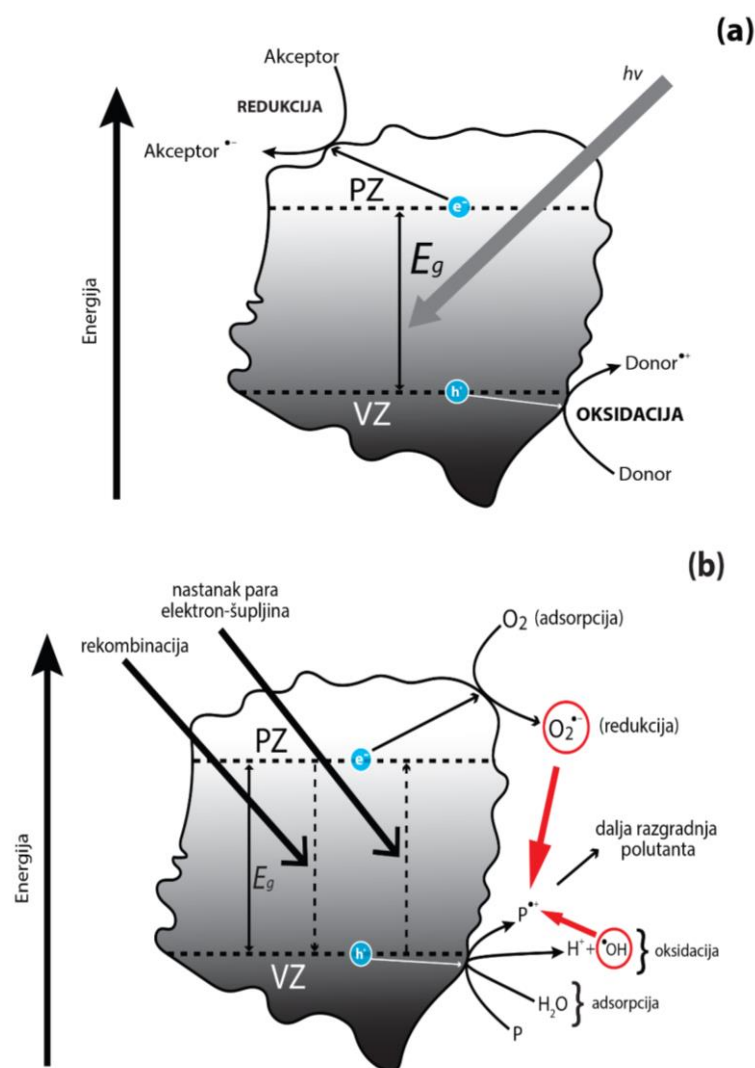
### 2.5.2.1. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje

Prvi korak u fotokatalitičkom procesu jeste da se u vodu koja sadrži uglavnom organske polutante doda fotokatalizator i tretira zračenjem, čija je energija fotona ( $h\nu$ ) veća ili jednaka energetsom procepu ( $E_g$ ) poluprovodnika (npr.  $\text{TiO}_2$ ) (Malato i dr., 2009). Fotoindukovani elektroni ( $e^-$ ) se pobuđuju i prelaze iz valentne zone (VZ) u provodnu zonu (PZ), pri čemu se nagrade visokoreduktivni elektroni ( $e^-$ ), ostavljajući šupljine ( $h^+$ ) sa velikom oksidacionom sposobnošću u VZ, tj. nastaju parovi elektron–šupljina ( $e^-h^+$ ) (reakcija 2.22) (Herrmann, 1999).



Jedan broj fotogenerisanih  $e^-h^+$  parova unutar poluprovodnika može da se rekombinuje pri čemu se oslobađa toplota ili svetlost, a razdvojeni nosioci naelektrisanja

će doći do površine katalizatora i učestvovati u površinskim redoks reakcijama sa adsorbovanim supstratom iz rastvora (slika 2.4).



Slika 2.4. Mehanizam fotorazgradnje (a) na površini poluprovodnika u opštem slučaju; (b) u vodi koja sadrži polutant (P) i u prisustvu  $O_2$  (Malato i dr., 2009).

Šupljine u VZ su snažan oksidans (+1,0 do +3,5 V), dok elektroni u PZ imaju veliku redukcionu moć (+0,5 do -1,5 V). Fotogenerisane šupljine na površini poluprovodnika mogu da reaguju sa  $H_2O$  (reakcija 2.23) ili  $OH^-$  (reakcija 2.24) pri čemu će nastati  $\cdot OH$ -radikali, dok neke od šupljina direktno učestvuju u oksidaciji supstrata koji se nalazi u rastvoru (reakcija 2.25) (Robert i Malato, 2002; Murugesan i dr., 2021).



U slučaju dekontaminacije voda, reakcije sa  $\cdot\text{OH}$ -radikalima su zastupljenije upravo zbog prisustva vode, iako i reakcije direktne oksidacije šupljinama imaju značajnu ulogu (Ishibashi i dr., 2000).

Isto tako, adsorbovani elektron-akceptor se može redukovati u reakciji sa elektronima koji su fotogenerisani (Chong i dr., 2010). Fotogenerisani elektroni mogu da reaguju i sa  $\text{O}_2$  koji je adsorbovan na fotokatalizatoru ili rastvoren u vodi, pri čemu se redukuje u  $\text{O}_2^{\cdot-}$ -radikal (slika 2.4, reakcija 2.26) (Robert i Malato, 2002).

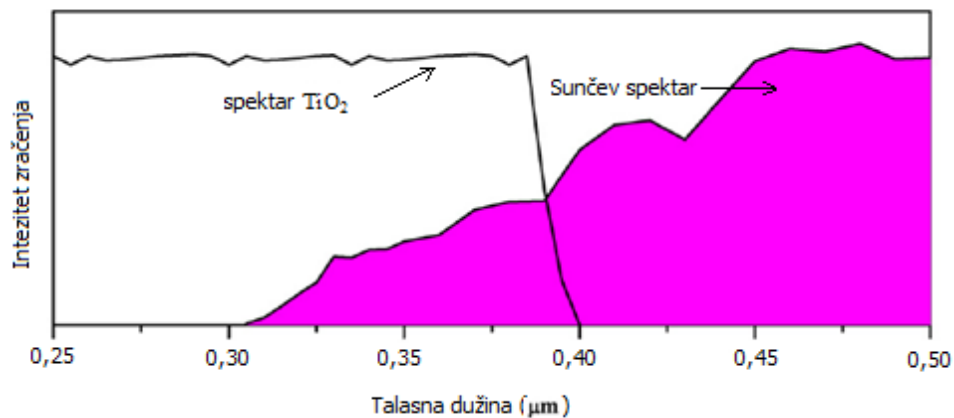


Do sada je proučavan veliki broj različitih vrsta poluprovodničkih materijala koji se mogu primenjivati u fotokatalizi. Tu spadaju metalni oksidi, metalni halkogenidi, slojeviti dvostruki hidroksidi i materijali na bazi ugljenika (tabela 2.4) (Murugesan i dr., 2021). Kao katalizatori u heterogenoj fotokatalizi mogu da se primenene različiti poluprovodnički materijali među kojima su  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ , galijum-fosforid ( $\text{GaP}$ ) i cink-sulfid ( $\text{ZnO}$ ). Oni su se pokazali kao efikasni u razgradnji širokog spektra organskih materija, pri čemu na kraju najčešće dolazi do mineralizacije u neškodljiva jedinjenja kao što su  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  (Chong i dr., 2010). Ove katalizatore karakteriše popunjena VZ i prazna PZ (Malato i dr., 2009). Među brojnim katalizatorima  $\text{TiO}_2$  je privukao veliko interesovanje i pokazao se kao vrlo efikasan u razgradnji organskih zagađujućih materija zahvaljujući visokom oksidacionom potencijalu, visokoj fotostabilnosti, netoksičnosti, niskoj ceni i hemijskoj robusnosti (Friedmann i dr., 2010).  $\text{TiO}_2$  može da apsorbuje deo zračenja iz bliske UV oblasti, u opsegu od 300–390 nm, jer ima odgovarajući energetske proces između VZ i PZ, pri čemu se sunce sugerše kao ekonomski i ekološki prihvatljiv izvor svetlosti u fotokatalizi (slika 2.5) (Malato i dr., 2009) mada sunčeva svetlost sadrži samo 3–5% UV zračenja (Ge i dr., 2016). Međutim, neophodno je pomenuti i neke njegove nedostatke kao što je brza rekombinacija elektrona i šupljina, spor prenos nosioca naelektrisanja i visoki troškovi recikliranja (Ge i dr., 2016). Prema najnovijim istraživanjima EFSA (2021),  $\text{TiO}_2$  se ne može više smatrati sigurnim



dodatkom ishrani, tako da primena fotokatalitičkog tretmana korišćenjem  $\text{TiO}_2$  kao katalizatora u prehrambenoj industriji nije više poželjna. Smatra se da su poluprovodnički materijali sa užom energijom procepa superiorniji zbog njihove sposobnosti da apsorbuju veći deo vidljivog zračenja. Međutim, samo nekoliko jednokomponentnih materijala je poznato koji su fotokatalitički aktivni što se objašnjava energetske nivoima VZ i PZ, kao i redoks reakcijama osim što imaju uticaj na njegovu stabilnost. Naime, ovi materijali imaju nisko razdvajanje naelektrisanja što dovodi do velike brzine rekombinacije na njegovoj površini, čime se smanjuju njegove dobre fotokatalitičke karakteristike. S druge strane, materijali sa većom energijom procepa (npr.  $> 3,1 \text{ eV}$ ) pogodni su za odigravanje redoks reakcija zbog svog adekvatnog VZ i PZ potencijala. Međutim, ovi materijali obično troše veću količinu energije i mogu pokazati nisku sposobnost apsorpcije zračenja vidljivog dela spektra. U cilju povećanja efikasnosti poluprovodničkih materijala, usvojene su različite strategije koje uključuju:

- i) dopiranje katjonima i anjonima;
- ii) senzitivizaciju površine; i
- iii) hibridizaciju sa drugim poluprovodničkim materijalima (Murugesan i dr., 2021).



Slika 2.5. Sunčev spektar i apsorpcioni spektar  $\text{TiO}_2$  (Malato i dr., 2009).

Tabela 2.4. Različite vrste fotokatalitičkih materijala (Murugesan i dr. 2021)

Tip fotokatalitičkog materijala	Primer
Metalni oksidi i mešoviti metalni oksidi	TiO <sub>2</sub> , ZnO, volfram-oksidi (WO <sub>3</sub> ), bakar-oksidi (CuO), cirkonijum-oksidi (ZrO <sub>2</sub> ), bizmut-vanadat (BiVO <sub>4</sub> ), natrijum-niobat (NaNbO <sub>3</sub> ), galijum-oksidi (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), cerijum-oksidi (CeO <sub>2</sub> ), indijum-oksidi (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), magnezijum-oksidi (MgO), gvožđe(III)-oksidi (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Metalni halkogenidi	Mono-halkogenidi (ZnTe, ZnS, CdS, Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )
Slojeviti dvostruki hidroksidi	[M <sup>(II)</sup> <sub>1-x</sub> M <sup>(III)</sup> <sub>x</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sub>x+</sub> (A <sup>n-</sup> ) <sub>x/n</sub> .mH <sub>2</sub> O, gde je M(II) (Mg, Fe, Co, Cu, Ni ili Zn) i M(III) (Al, Cr, Ga, In, Mn ili Fe) su metalni katjoni, A je inerkatni anjon (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> ili Cl <sup>-</sup> )
Materijali na bazi ugljenika	Grafen, ugljenične nanocevi, fuleren i grafit-ugljen-nitrid (g-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )

Razgradnja mikotoksina primenom fotokatalitičkog postupka je obećavajuće područje od komercijalnog i naučnog interesa, sa trenutno ograničenim studijama o detaljnom mehanizmu razgradnje (Murugesan i dr., 2021). Odvajanje katalizatora nakon tretmana vode ostaje kao glavna prepreka u primeni tokom industrijskog procesa (Chong i dr., 2010).

#### 2.5.2.2. Kinetika fotokatalitičke razgradnje

Langmuir–Hinshelwood-ov kinetički model se tradicionalno primenjuje za kinetičku interpretaciju rezultata fotokatalitičke razgradnje organskih polutanata (Turchi i Ollis, 1990). Ovaj kinetički model je zasnovan na zavisnosti brzine reakcije oksidacije organskih molekula,  $r$  (mol/(dm<sup>3</sup> min)), od stepena pokrivenosti površine katalizatora zagađujućom supstancom (supstratom). Treba imati u vidu da je neophodno da se na katalizatoru u manjoj meri adsorbuju proizvodi fotorazgradnje u odnosu na zagađujuću supstancu (Bošković, 2007). Prema ovom modelu, brzina reakcije oksidacije može se predstaviti jednačinom 2.27 (Turchi i Ollis, 1990):

$$r = -\frac{dc}{dt} = k\theta = \frac{kKc_0}{1 + Kc_0} \quad (2.27)$$

gde su:  $k$  – konstanta brzine reakcije (mol/(dm<sup>3</sup> min));  $\theta$  – stepen pokrivenosti površine katalizatora supstratom;  $K$  – ravnotežna konstanta adsorpcije (dm<sup>3</sup>/mol) i  $c_0$  – početna koncentracija supstrata (mol/dm<sup>3</sup>).

Transformacijom jednačine 2.27, dobija se linearna zavisnost recipročne vrednosti početne brzine reakcije od recipročne vrednosti početne koncentracije supstrata (jednačina 2.28). Integraljenjem jednačine 2.27 u intervalu od  $c_0$  do  $c$  u vremenskom intervalu od 0 do  $t$ , dobija se jednačina 2.29.

$$\frac{1}{r} = -\frac{dt}{dc} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKc_0} \quad (2.28)$$

$$\ln \frac{c_0}{c} + K(c_0 - c) = kKt \quad (2.29)$$

Prethodna jednačina (2.29) predstavlja zbir kinetičkih jednačina reakcija prvog i nultog reda. U slučaju niže početne koncentracije supstrata, drugi član je zanemarljivo mali u odnosu na prvi, tako da može da se zanemari, te jednačina dobija novi oblik koji odgovara jednačini pseudo-prvog reda (jednačina 2.30.):

$$\ln \frac{c_0}{c} = k't \quad (2.30)$$

pri čemu je  $k' = kK$ , odnosno prividna konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda (Turchi i Ollis, 1990). Ukoliko su početne koncentracije reaktanata više, tj. ukoliko se postiže zasićenje površine katalizatora (kada je  $Kc_0 \gg 1$ ), jednačina 2.27 dobija jednostavniji oblik koji predstavlja izraz za konstantu brzine reakcije nultog reda (jednačina 2.31):

$$-dc/dt = k \quad (2.31)$$

Na osnovu dosadašnjih istraživanja, može se zaključiti da su faktori koji najviše utiču na kinetiku heterogene fotokatalize: masena koncentracija i tip fotokatalizatora, pH-vrednost rastvora, veličina čestica katalizatora, temperatura, početna koncentracija i tip reaktanata, vrsta rastvarača, prisustvo huminskih supstanci i neorganskih jona, tip elektron-akceptora i njegova koncentracija, intenzitet UV zračenja, jonske sile i dr. (Despotović, 2014).

### 2.5.3. UKLANJANJE MIKOTOKSINA IZ VODENE SREDINE

Na polju unapređenja tretmana voda došlo je do razvoja oksidativnih postupaka razgradnje, odnosno AOPs (Chiron i dr., 2000), kao alternative konvencionalnim fizičkim, hemijskim i biološkim metodama. Za uklanjanje mikotoksina iz vodene sredine primenjeno je nekoliko metoda AOPs: direktna fotoliza, kao i fotokataliza primenom simuliranog sunčevog i UV zračenja, zatim fotoliza pomoću pulsirajućeg i  $\gamma$ -zračenja, kao i elektrohemijska oksidacija. Isto tako uspešno je primenjena i ozonizacija (Abramović i dr., 2017). Metode za razgradnju mikotoksina u vodi, kao i njihova efikasnost prikazani su u tabeli 2.4.

Efikasnost fototransformacije i uticaj sastava prirodnih voda na razgradnju ZEA su ispitivani u estuarskoj, rečnoj i dejonizovanoj vodi primenom SSZ (Emídio i dr., 2017). Utvrđeno je da dolazi do fotoizomerizacije i fotorazgradnje koja je u prirodnim vodama (estuarima i rekama) mnogo brža nego u dejonizovanoj vodi (tabela 2.4). Takođe je nađeno da na efikasnost fototransformacije ZEA utiče veliki broj faktora kao što su замуćenje i obojenost vode što dovodi do smanjenja efikasnosti razgradnje, a značajan uticaj na prodor svetlosti ima i visina vodenog stuba. Isti autori zaključuju da je pH 8,5 najpogodnija za fotorazgradnju ZEA, a brža razgradnja se postiže u prisustvu Fe(III) i oksalatnih jona, kao i sintetičke morske soli (Emídio i dr., 2017).

Direktna fotoliza mikotoksina primenom UV zračenja je bila predmet većeg broja istraživanja za razliku od SSZ (tabela 2.4). Kao što se iz tabele 2.4 može videti ovaj tretman je primenjen za razgradnju AF, DON-a, OTA, PAT i ZEA. Nadalje, utvrđeno je da je aflatoksin podložniji UV razgradnji kada je u tečnom, nego kada je u čvrstom medijumu. Pod dejstvom UV zračenja AFB<sub>1</sub> se u vodenoj sredini razgrađuje na produkte koji imaju manji citotoksični i mutageni efekat, tj. nađeno je da je citotoksična aktivnost smanjena za oko 40%, a mutagena za oko 60% (Liu i dr., 2011). Kao što se iz tabele 2.5 može videti, razgradnja ZEA primenom UV zračenja je znatno efikasnija nego primenom SSZ što je i razumljivo.

Pored direktne fotolize kao veoma efikasna u razgradnji mikotoksina u vodenoj sredini se pokazala i fotokataliza (tabela 2.4). Dodavanje TiO<sub>2</sub> u vodene uzorke AFB<sub>1</sub>, DON-a, OTA i ZEA u kombinaciji sa UVC zračenjem, pokazalo je značajnu efikasnost razgradnje ovih mikotoksina. Tako na primer, ZEA (3 mg/dm<sup>3</sup>) se u prisustvu TiO<sub>2</sub> u

potpunosti razgradi za 30 min primenom UVC zračenja, dok se primenom direktne fotolize za isto vreme razgradi 61% (Sousa, 2017). Nešto manja efikasnost fotokatalize je zapažena i pri razgradnji AFB<sub>1</sub> (94%) i OTA (97%). Kao fotokatalizator za razgradnju 15 ppm DON-a je korišćen hibrid grafen/ZnO pod dejstvom UV zračenja na 254 i 365 nm. Rezultati su pokazali da je na talasnoj dužini od 254 nm (UVC zračenje) fotokatalitička aktivnost grafen/ZnO hibrida 3,1 puta viša od čistog ZnO, a 99% DON-a se razgradi u toku 30 min. Novosintetisan hibrid grafen/ZnO je pokazao visoku fotokatalitičku aktivnost i jednostavnu primenu za uklanjanje mikotoksina i zaštitu životne sredine (Bai i dr., 2017). Pored UV zračenja, za fotokatalitičku razgradnju DON-a primenjeno je i SSZ, a kao fotokatalizatori UV/UCNP@TiO<sub>2</sub>, kao i  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tabela 2.4). Postignuta je niža efikasnost u odnosu na UV zračenje, tj. sličan stepen razgradnje DON-a je postignut za četiri puta duže vreme ozračivanja (120 min). Ovde svakako treba imati u vidu da su i primenjeni fotokatalizatori različiti.

O fizičko-hemijskim metodama, kao što je fotorazgradnja primenom pulsirajuće svetlosti i  $\gamma$ -zračenja, kao i o hemijskom tretmanu ozonom je već bilo reči u prethodnom poglavlju o uklanjanju mikotoksina.

Pulsirajuća svetlost pokazala se kao vrlo efikasna u razgradnji mikotoksina, pri čemu je zabeležen visok stepen razgradnje AFB<sub>1</sub>, DON-a, OTA i ZEA u vodenom rastvoru (tabela 2.4) (Moreau i dr., 2011). Fotohemijski mehanizam pulsirajuće svetlosti se pripisuje njegovom UVC spektru gde intenzivni kratkotrajni blicevi dovode do fotohemijskog razlaganja mikotoksina (Yousefi i dr., 2021). Ukoliko intenzitet pulsirajuće svetlosti prelazi 0,5 J/cm<sup>2</sup> dolazi do privremenog pregrevanja mikotoksina koji potiče od apsorpcije UV svetlosti koja dovodi do njihove razgradnje (Wang i dr., 2016). Na osnovu dostupne literature, možemo zaključiti da se pulsirajuća svetlost nije često primenjivala za razgradnju mikotoksina.

Pri razgradnji mikotoksina pomoću  $\gamma$ -zračenja prisustvo vode ima važnu ulogu, jer se radiolizom vode formiraju visokoreaktivna jedinjenja (Calado i dr., 2014; 2018). Ozračivanjem rastvora AFB<sub>1</sub> u smeši MeOH–H<sub>2</sub>O (60:40, v/v) na sobnoj temperaturi pri različitim dozama zračenja (tabela 2.4) korišćenjem <sup>60</sup>Co kao izvora, identifikovano je više od 20 radiolitičkih intermedijera samo nakon primene najviše doze od 10 kGy (Wang i dr., 2011). Razgradnja DON-a i 3-acetil-DON-a u vodenom rastvoru počinje pri dozi zračenja od 1 kGy, odnosno 5 kGy, dok su sa 50 kGy oba razgrađena u potpunosti (O'Neill i dr., 1993). Pri ispitivanju uticaja  $\gamma$ -zračenja na uklanjanje FB<sub>1</sub> u vodenom rastvoru nađeno je

da se njegov sadržaj smanjio za 100% pri minimalnoj dozi zračenja (0,5 kGy), za razliku od kukuruza u zrnu i mlevenog, što je prema autorima verovatno posledica nedovoljne količine slobodne vode (<17%) (D'Ovidio i dr., 2007). Calado i dr. (2018) su zabeležili da se količina OTA, pri početnoj koncentraciji od 2,5  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , smanji za 25, odnosno 98% u dejonizovanoj vodi, pri dozi zračenja od 0,4, odnosno 8,6 kGy, ali je to rezultiralo u smanjenju toksičnosti uzorka za samo dva puta. Ukoliko je koncentracija OTA viša (200  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) ne dolazi do potpune razgradnje ni pri višoj dozi zračenja od 10,3 kGy (80%) i praktično nema razlike u efikasnosti između dve ispitivane doze, 2,4 i 10,3 kGy. Pored niže efikasnosti razgradnje pri višoj koncentraciji OTA, autori detektuju radiolitičke intermedijere samo pri višoj koncentraciji OTA u uzorcima vode. Ovi radiolitički intermedijeri su zastupljeni u znatno višoj koncentraciji pri nižoj dozi zračenja, na osnovu čega Calado i dr. (2018) zaključuju da, iako su koncentracije radiolitičkih intermedijera niske, oni mogu biti toksični i da treba voditi računa da se primeni dovoljno visoka doza zračenja da bi se OTA i njegovi radiolitički intermedijeri u potpunosti uklonili. Kumar i dr. (2012) su našli da do potpune razgradnje OTA u vodenoj sredini, pri početnoj masenoj koncentraciji od 500  $\text{ng}/\text{cm}^3$ , dolazi pri najvišoj ispitivanoj dozi  $\gamma$ -zračenja, tj. 10 kGy. PAT rastvoren u destilovanoj vodi (50 ppm) razgrađen je skoro u potpunosti (>99%) primenom 1 kGy doze  $\gamma$ -zračenja (Yun i dr., 2008).

Elektrohemijskom oksidacijom se vrlo efikasno može ukloniti DON iz vodene sredine. Aproksimativno se ukloni 86% DON-a (koncentracioni opseg 2–10  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) za 30 min pri potencijalu od 0,5 V, primenom grafitnih elektroda i 0,02  $\text{mol}/\text{dm}^3$  rastvora NaCl kao osnovnog elektrolita. Efikasnost razgradnje dostiže 93% ovog mikotoksina u trajanju od 30 min, pri naponu od 0,5 V kada je elektrokatalizovano 10  $\text{mg}/\text{dm}^3$  rastvora DON-a (Xiong i dr., 2019).

Ozon je bezbedan, snažan dezinficijens koji je posebno pogodan za prehrambenu industriju zbog svoje sposobnosti da kontroliše biološki rast neželjenih organizama, bez pojave hemijskih nusprodukata u tretiranoj hrani (Kouchesfahani i dr., 2015). Sa kratkim vremenom poluraspada, pri pH 7 i na sobnoj temperaturi, ozon može da inaktivira mikroorganizme i razgradi njihove toksične metabolite, pri čemu se sam ne zadržava u tretiranom materijalu (Freitas-Silva i Venâncio, 2010). Osim u hrani, ozon se uspešno koristi za tretman prirodnih i otpadnih voda, česmenske vode i otpadne vode iz kanalizacije (Rice, 1996). Efikasnost ozona je ispitivana za razgradnju nekoliko aflatoksina (AFB<sub>1</sub>, AFG<sub>1</sub>, AFB<sub>2</sub> i AFG<sub>2</sub>) u tri puta destilovanoj vodi i to pri različitim

koncentracijama ozona (tabela 2.4) u periodu od 20 min. Rezultati su pokazali da se AFB<sub>1</sub> i AFG<sub>1</sub> razgrade u potpunosti, dok se AFB<sub>2</sub> i AFG<sub>2</sub> delimično uklone (tabela 2.4). AFG<sub>1</sub> se pokazao kao najosetljiviji na tretman ozonom, dok je AFB<sub>2</sub> najotporniji. Ove razlike u efikasnosti razgradnje se mogu pripisati njihovoj različitoj hemijskoj strukturi, odnosno postojanju dvostruke veze između 8. i 9. ugljenikovog atoma u furanskom prstenu AFB<sub>1</sub> i AFG<sub>1</sub>, koju AFB<sub>2</sub> i AFG<sub>2</sub> ne poseduju (Agriopoulou i dr., 2016). DON je za 15 s razgrađen oko 96% u ultračistoj vodi, primenom 8 mg/cm<sup>3</sup> O<sub>3</sub> (Li i dr., 2019a). Gasoviti ozon pri koncentraciji od 12% w/w u kiseoniku može da razgradi do 92% PAT u vodenoj sredini (Cataldo, 2008).

Tabela 2.5. Pregled metoda primenjenih za razgradnju mikotoksina u različitim tipovima voda

Tretman	Mikotoksin	Vrsta uzoraka	Reakcioni uslovi	Efikasnost uklanjanja (%)	Metoda određivanja sadržaja mikotoksina	Literatura
SSZ	ZEA	Estuarska voda; 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Ksenonova lampa ( $\lambda > 290\text{nm}$ ); pH = 5,5–8,5	Poluživot: $28 \pm 4$ min	HPLC–FLD	Emídio i dr., 2017
		Rečna voda; 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Ksenonova lampa ( $\lambda > 290\text{nm}$ ); pH = 5,5–8,5	Poluživot: $136 \pm 21$ min	HPLC–FLD	Emídio i dr., 2017
		Dejonizovana voda; 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Ksenonova lampa ( $\lambda > 290\text{nm}$ ); pH = 5,5–8,5	Poluživot: $1777 \pm 412$ min	HPLC–FLD	Emídio i dr., 2017
UV zračenje	AFB <sub>1</sub>	Vodeni rastvor; 5 $\text{mg}/\text{cm}^3$	UV lampa	100 ( $\leq 100$ min)	HPLC	Liu i dr., 2011
		UčV; 0,69 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	UV lampa srednjeg pritiska; $\lambda = 200\text{--}360$ nm	98 (40 min)	LC–MS/MS	Patras i dr., 2017
		Vodeni rastvor; 3 $\text{mg}/\text{dm}^3$	UVC lampa	71 (30 min)	UPLC	Sousa, 2017
	AFB <sub>2</sub>	UčV; 0,46 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	UV lampa srednjeg pritiska; $\lambda = 200\text{--}360$ nm	30 (40 min)	LC–MS/MS	Patras i dr., 2017



Tabela 2.5. Pregled metoda primenjenih za razgradnju mikotoksina u različitim tipovima voda – nastavak

Tretman	Mikotoksin	Vrsta uzoraka	Reakcioni uslovi	Efikasnost uklanjanja (%)	Metoda određivanja sadržaja mikotoksina	Literatura
	AFG <sub>1</sub>	UČV; 0,52 µg/cm <sup>3</sup>	UV lampa srednjeg pritiska; λ = 200-360 nm	76 (40 min)	LC-MS/MS	Patras i dr., 2017
	DON	Vodeni rastvo; 30 mg/kg	UVC lampa; λ = 254 nm	>96 (30 min)	HPLC	Murata i dr., 2008
	OTA	Vodeni rastvor; 100 µg/dm <sup>3</sup>	UV lampa srednjeg pritiska; λ = 255 nm; pH 7; 15–45 °C	100 (12 min) osim na 15 °C	HPLC-DAD*	Ibarz i dr., 2015
		Vodeni rastvor; 100 µg/dm <sup>3</sup>	UV lampa srednjeg pritiska; λ = 255 nm; pH 4; 15–45 °C	100 (40 min; 45 °C )	HPLC-DAD	Ibarz i dr., 2015
		Vodeni rastvor; 3 mg/dm <sup>3</sup>	UVC lampa	79 (30 min)	UPLC	Sousa, 2017
	PAT	Vodeni rastvor; 500 µg/dm <sup>3</sup>	UV lampa srednjeg pritiska; λ = 255 nm; pH 7; 8–65 °C	100 (75 min; 65 °C)	HPLC-DAD	Ibarz i dr., 2014
		Vodeni rastvor; 500 µg/dm <sup>3</sup>	UV lampa srednjeg pritiska; λ = 255 nm; pH 4; 8–65 °C	100 (40 min; 45 °C)	HPLC-DAD	Ibarz i dr., 2014

\*DAD – detektor sa nizom dioda

Tabela 2.5. Pregled metoda primenjenih za razgradnju mikotoksina u različitim tipovima voda – nastavak

Tretman	Mikotoksin	Vrsta uzoraka	Reakcioni uslovi	Efikasnost uklanjanja (%)	Metoda određivanja sadržaja mikotoksina	Literatura
	ZEA	Vodeni rastvor; 30 mg/kg	UVC lampa; $\lambda = 254 \text{ nm}$	>97 (30 min)	HPLC	Murata i dr., 2008
		Vodeni rastvor; 3 mg/dm <sup>3</sup>	UVC lampa	61 (30 min)	UPLC	Sousa, 2017
UV zračenje (LED)	AFB <sub>1</sub>	UČV; 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	UVA lampa; 4 °C	70 (1200 mJ/cm <sup>2</sup> )	HPLC–FLD	Stanley i dr., 2020
	AFM <sub>1</sub>	UČV; 2 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	UVA lampa; 4 °C	84 (1200 mJ/cm <sup>2</sup> )	HPLC–FLD	Stanley i dr., 2020
Fotokatalitička razgradnja sa UV/grafein/ZnO	DON	Vodeni rastvor; 15 ppm	UV lampa; $\lambda = 254 \text{ i } 365 \text{ nm}$	99 (254 nm, 30 min)	ESI–MS, HPLC	Bai i dr., 2017
Fotokatalitička razgradnja sa SSZ/UCNP@TiO <sub>2</sub>		UČV; 20 ppm	Ksenonova lampa; pH 8; sobna temperatura; 1,3 mg/cm <sup>3</sup> UCNP@TiO <sub>2</sub>	100 (120 min)	UPLC–TQD MS	Zhou i dr., 2020
Fotokatalitička razgradnja sa SSZ/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Dejonizovana voda; 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	Ksenonova lampa; $\lambda = 420 \text{ nm}$ ; 25 °C; 0,1 mg/cm <sup>3</sup> $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90 (120 min)	HPLC–MS	Wang i dr., 2019

Tabela 2.5. Pregled metoda primenjenih za razgradnju mikotoksina u različitim tipovima voda – nastavak

Tretman	Mikotoksin	Vrsta uzoraka	Reakcioni uslovi	Efikasnost uklanjanja (%)	Metoda određivanja sadržaja mikotoksina	Literatura
Fotokatalitička razgradnja sa UV/TiO <sub>2</sub>	AFB <sub>1</sub>	Vodeni rastvor; 3 mg/dm <sup>3</sup>	UVC lampa, c(TiO <sub>2</sub> ) = 0,02 g/cm <sup>3</sup>	94 (30 min)	UPLC	Sousa, 2017
	OTA	Vodeni rastvor; 3 mg/dm <sup>3</sup>	UVC lampa, c(TiO <sub>2</sub> ) = 0,02 g/cm <sup>3</sup>	97 (30 min)	UPLC	Sousa, 2017
	ZEA	Vodeni rastvor; 3 mg/dm <sup>3</sup>	UVC lampa, c(TiO <sub>2</sub> ) = 0,02 g/cm <sup>3</sup>	100 (30 min)	UPLC	Sousa, 2017
Pulsirajuća svetlost	AFB <sub>1</sub>	MeOH–H <sub>2</sub> O; 5 µg/cm <sup>3</sup>	Ksenonova lampa	93 (8 pulsni bljesaka)	HPLC	Moreau i dr., 2011
	DON	Vodeni rastvor; 6, 8, 10 µg/cm <sup>3</sup>	Ksenonova lampa	93 (8 pulsni bljesaka)	HPLC	Moreau i dr., 2011
	OTA	ACN i destilovana voda; 5 µg/cm <sup>3</sup>	Ksenonova lampa	98 (8 pulsni bljesaka)	HPLC	Moreau i dr., 2011
	ZEA	ACN i destilovana voda; 163, 342 i 722 ng/cm <sup>3</sup>	Ksenonova lampa	84 (8 pulsni bljesaka)	HPLC	Moreau i dr., 2011

Tabela 2.5. Pregled metoda primenjenih za razgradnju mikotoksina u različitim tipovima voda – nastavak

Tretman	Mikotoksin	Vrsta uzoraka	Reakcioni uslovi	Efikasnost uklanjanja (%)	Metoda određivanja sadržaja mikotoksina	Literatura
γ-zračenje	AFB <sub>1</sub>	MeOH–H <sub>2</sub> O; 20 mg/dm <sup>3</sup>	<sup>60</sup> Co; 0–10 kGy; sobna temperatura	–	LC–Q-TOF	Wang i dr., 2011
	DON	Dva puta destilovana voda; 500 μg/cm <sup>3</sup>	<sup>60</sup> Co; 10 °C; 1–50 kGy	100 (50 kGy)	TLC, HPLC, GC–MS	O'Neill i dr., 1993
		ACN–H <sub>2</sub> O; 2 μg/dm <sup>3</sup>	<sup>60</sup> Co; 0–20 kGy	83 (20 kGy)	LC–UV	Li i dr., 2019b
		UČV; 2 μg/dm <sup>3</sup>	<sup>60</sup> Co; 0–20 kGy	100 (5 kGy)	LC–UV	Li i dr., 2019b
	3-acetil-DON	Dva puta destilovana voda; 500 μg/cm <sup>3</sup>	<sup>60</sup> Co; 10 °C; 1–50 kGy	100 (50 kGy)	TLC, HPLC, GC–MS	O'Neill i dr., 1993
	FB <sub>1</sub>	Standardni rastvor; 10 mg/cm <sup>3</sup>	<sup>60</sup> Co; 0,5–30 kGy	100 (0,5 kGy)	HPLC–FLD	D'Ovidio i dr., 2007
	OTA	Vodeni rastvor; 500 ng/cm <sup>3</sup>	1–10 kGy	100 (10 kGy)	TLC	Kumar i dr., 2012
		Dejonizovana voda; 2,5 μmol/dm <sup>3</sup>	<sup>60</sup> Co; 0,4–8,6 kGy; sobna temperatura	98 (8,6 kGy)	HPLC–FLD	Calado i dr., 2018

Tabela 2.5. Pregled metoda primenjenih za razgradnju mikotoksina u različitim tipovima voda – nastavak

Tretman	Mikotoksin	Vrsta uzoraka	Reakcioni uslovi	Efikasnost uklanjanja (%)	Metoda određivanja sadržaja mikotoksina	Literatura
		Dejonizovana voda; 200 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	$^{60}\text{Co}$ ; 2,4 i 10,3 kGy; sobna temperatura	81 (2,4 kGy)	HPLC–FLD	Calado i dr., 2018
	PAT	Destilovana voda; 50 ppm	$^{60}\text{Co}$ ; 0,5–5 kGy; $15\pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$	>99 (1 kGy)	HPLC–PDA	Yun i dr., 2008
Elektrohejska oksidacija	DON	Vodeni rastvor, 10 $\text{mg}/\text{dm}^3$	0,02 $\text{mol}/\text{dm}^3$ NaCl; potencijal 0,5 V	93 (30 min)	HPLC–UV/Vis	Xiong i dr., 2019
Ozonizacija	AFB <sub>1</sub> i AFG <sub>1</sub>	Tri puta destilovana voda; 2 i 10 ppb	Koronsko pražnjenje; 8,5–40 ppm O <sub>3</sub> ; 298,15–338,15 K	100 (13,5 ppm O <sub>3</sub> ; 3 min; 308,15 K)	HPLC–FLD	Agriopoulou i dr., 2016
	AFB <sub>2</sub> ; AFG <sub>2</sub>	Tri puta destilovana voda; 0,5 i 2,5 ppb	Koronsko pražnjenje; 8,5–40 ppm O <sub>3</sub> ; 298,15–338,15 K	54 AFB <sub>2</sub> i 30 AFG <sub>2</sub> 0,5 ppb; 42 AFB <sub>2</sub> i 17 AFG <sub>2</sub> 2,5 ppb; (308,15 K; 40 ppm O <sub>3</sub> )	HPLC–FLD	Agriopoulou i dr., 2016
	DON	UČV; 2 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	Koronsko pražnjenje; (0–8 $\text{mg}/\text{dm}^3$ O <sub>3</sub> )	96 (15 s; 8 $\text{mg}/\text{dm}^3$ O <sub>3</sub> )	UHPLC-Q-Orbitrap MS	Li i dr., 2019a
	PAT	Destilovana voda; $6,8 \times 10^{-3}$ $\text{mmol}/\text{dm}^3$	Elektrohemijski; 12% w/w O <sub>3</sub>	92	HPLC–DAD	Cataldo, 2008

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1. HEMIKALIJE, RASTVORI I FOTOKATALIZATORI

**Standardni rastvori fumonizina za kalibraciju.** Fumonizin Mix rastvor OEKANAL<sup>®</sup>, analitički standard koncentracije 50 µg/cm<sup>3</sup> FB<sub>1</sub> (69,20 µmol/dm<sup>3</sup>, C<sub>34</sub>H<sub>59</sub>NO<sub>15</sub>; CAS broj 118355-83-0; M<sub>r</sub> = 721,84 g/mol) i 50 µg/cm<sup>3</sup> FB<sub>2</sub> (70,80 µmol/dm<sup>3</sup>; CAS broj 116355-84-1; C<sub>34</sub>H<sub>59</sub>NO<sub>14</sub>; M<sub>r</sub> = 705,83 g/mol) u smeši ACN–H<sub>2</sub>O (50:50, v/v), Sigma-Aldrich, St. Louis, Article/Product 34143 i FB<sub>3</sub> (CAS broj 1422359-85-0; C<sub>34</sub>H<sub>59</sub>NO<sub>14</sub>; M<sub>r</sub> = 705,83 g/mol) rastvor OEKANAL<sup>®</sup>, analitički standard koncentracije 50 µg/cm<sup>3</sup> (70,80 µmol/dm<sup>3</sup>) u smeši ACN–H<sub>2</sub>O (50:50, v/v), Sigma-Aldrich, St. Louis, Article/Product 32606 su korišćeni za pripremu rastvora za kalibraciju u masenim koncentracijama: 0,100; 0,250; 0,500; 1,00 i 2,00 µg/cm<sup>3</sup> (FB<sub>1</sub>: 0,138; 0,346; 0,693; 1,380; 2,770 µmol/dm<sup>3</sup>; FB<sub>2</sub> i FB<sub>3</sub>: 0,142; 0,354; 0,708; 1,416; 2,833 µmol/dm<sup>3</sup>) u ACN–H<sub>2</sub>O (50:50, v/v) za svaki toksin.

**Standardni rastvori fumonizina za tretmane razgradnje.** Osnovni rastvor FB<sub>1</sub> pripremljen je rastvaranjem oko 1,00 mg čvrstog FB<sub>1</sub> (Sigma-Aldrich, St. Louis, F1147, iz *F. moniliforme*, approx. 98% TLC) u 100 cm<sup>3</sup> ultračiste vode (UČV; 13,9 µmol/dm<sup>3</sup>), a rastvor FB<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, St. Louis, F3771, from *F. moniliforme*) rastvaranjem 1 mg u 100 cm<sup>3</sup> smeše ACN–H<sub>2</sub>O (50:50, v/v) (14,2 µmol/dm<sup>3</sup>). Za tretmane razgradnje FB<sub>3</sub> korišćen je isti osnovni standard kao za kalibraciju. Od osnovnih rastvora razblaživanjem pomoću UČV pripremani su radni rastvori koji su korišćeni za fotorazgradnju. Koncentracije ovih rastvora su bile: 1,00 µg/cm<sup>3</sup> (1,39 µmol/dm<sup>3</sup>) za FB<sub>1</sub>; 0,485 µg/cm<sup>3</sup> (0,687 µmol/dm<sup>3</sup>) za FB<sub>2</sub> i 0,370 µg/cm<sup>3</sup> (0,425 µmol/dm<sup>3</sup>) za FB<sub>3</sub>.

Za ispitivanje **uticaja matriksa** nekoliko tipova voda na efikasnost fotorazgradnje FB<sub>1</sub> pripremljen je radni standardni rastvor FB<sub>1</sub> koncentracije 13,9 µmol/dm<sup>3</sup>. Zatim je 5,00 cm<sup>3</sup> ovog radnog standardnog rastvora FB<sub>1</sub> razblaženo u odmernom sudu do 50 cm<sup>3</sup> sa ispitivanim tipovima voda (reka Dunav, podzemna, česmenska i UČV), pri čemu je koncentracija rastvora iznosila 1,39 µmol/dm<sup>3</sup>, kao i pri ispitivanju uticaja pH i različitih tretmana na efikasnost razgradnje.

Svi standardni rastvori su bili zaštićeni od svetlosti i čuvani u frižideru na temperaturi od 4 °C do 8 °C. Vodeni rastvor FB<sub>1</sub> stabilan je u mraku u periodu dužem od

500 dana, dok je FB<sub>2</sub> pri istim uslovima stabilan 150 dana, koliko je praćena njihova stabilnost.

***o-ftaldialdehid–2-merkaptetanol reagens (OPA–MCE)***. 40 mg OPA (Sigma, St. Louis, min. 99%) je rastvoreno u 1 cm<sup>3</sup> MeOH (HPLC *gradient grade*, Fisher Scientific, Belgija), razblaženo sa 5 cm<sup>3</sup> 0,1 mol/dm<sup>3</sup> rastvora Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (*pro analysis*, Zorka, Šabac, Srbija) i zatim je dodato 50 µl MCE (reinst – *reseach grade*, Serva, Hajdelberg, Nemačka). Reagens čuvan u dobro zatvorenom vijalu zaštićen od svetla je stabilan 8 dana i korišćen je za derivatizaciju fumonizina.

Pri ispitivanju efikasnosti ***indirektne fotolize*** fumonizina korišćeni su H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, *pro analysi*, Sigma-Aldrich, St. Louis) i (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (≥ 95%, Merck-Alkaloid, Skoplje, Severna Makedonija), koji su odmeravani automatskom pipetom (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), odnosno na mikrovagi (0,06380 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) i razblaživani/rastvarani u odgovarajućoj zapremini.

Kao ***poluprovodnici*** za fotokatalitičku razgradnju korišćeni su komercijalni katalizatori TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (75% anatas- i 25% rutil-faza, veličina čestica oko 20 nm prema specifikaciji proizvođača, specifična površina 53,2 m<sup>2</sup>/g i veličina pora 0,134 cm<sup>3</sup>/g (Tomić i dr., 2015), TiO<sub>2</sub> Wackherr “Oxyde de titane standard” u daljem tekstu “TiO<sub>2</sub> Wackherr“ (100% anatas, specifična površina 8,5 ± 1,0 m<sup>2</sup>/g, veličina čestica 300 nm (Vione i dr., 2005)) i ZnO (Sigma-Aldrich, St. Louis, 99,9%, srednja veličina kristalita 41,0 ± 0,9 nm, specifična površina 6,5 m<sup>2</sup>/g i specifična zapremina pora 0,016 cm<sup>3</sup>/g (Finčur i dr., 2017)).

Za proučavanje uticaja ***pH-vrednosti*** na kinetiku razgradnje fumonizina korišćeni su rastvori dobijeni razblaživanjem 30% NaOH (*suprapur*, Sigma-Aldrich, St. Louis) i 70% HClO<sub>4</sub> (99,999% trace metals basis, Merck-Alkaloid, Skopje, Severna Makedonija).

***Uzorci voda*** su uzimani iz reke Dunav (Novi Sad), podzemna voda je uzeta kod Štranda (Novi Sad), dok je česmenska voda uzorkovana iz lokalne vodovodne mreže (Novi Sad). Uzorci svih navedenih tipova voda su proceđeni kroz filter papir (Whatman, prečnik 125 nm, veličina pora 0,1 µm) pre korišćenja i čuvani su na temperaturi od 4 °C. Fizičko-hemijske karakteristike ispitivanih voda su prikazane u tabeli 3.1.

U cilju ispitivanja uticaja pojedinih ***jona i huminske kiseline*** na efikasnost direktne i indirektne fotolize vršeno je njihovo dodavanje u koncentracijama koje su približno jednake onim u ispitivanim vodama gde im je koncentracija najviša. Za simuliranje uticaja jona i organske materije korišćeni su: natrijum-hlorid i natrijum-hidrogenkarbonat (ZorkaPharm, Šabac, Srbija), natrijum-nitrat (Kemika, Zagreb, Hrvatska), natrijum-sulfat

(MPhemija, Beograd, Srbija), magnezijum-hlorid i kalcijum-hlorid (Merck, Darmštad, Nemačka) i huminska kiselina (čistoće *technical*, Fluka).

Tabela 3.1. Fizičko-hemijske karakteristike ispitivanih voda

Parametar	Tip vode			
	Reka Dunav	Podzemna	Česmenska	UČV
pH	7,70	7,62	7,30	6,56
Provodljivost na 25 °C (μS/cm)	333	466	516	0,055
TOC (mg/dm <sup>3</sup> )	2,30	0,78	1,80	<GD*
Floridi (mg/dm <sup>3</sup> )	<GD*	0,469	0,130	<GD*
Hloridi (mg/dm <sup>3</sup> )	44,02	61,39	16,50	<GD*
Bromidi (mg/dm <sup>3</sup> )	0,080	0,090	<0,005	<GD*
Sulfati (mg/dm <sup>3</sup> )	15,52	0,486	35,0	<GD*
Nitrati (mg/dm <sup>3</sup> )	3,86	0,099	1,87	<GD*
Nitriti (mg/dm <sup>3</sup> )	2,76	17,53	<0,01	<GD*
Kalcijum (mg/dm <sup>3</sup> )	0,136	<GD*	70,49	<GD*
Kalijum (mg/dm <sup>3</sup> )	0,030	<GD*	3,75	<GD*
Litijum (mg/dm <sup>3</sup> )	<GD*	0,024	<0,005	<GD*
Fosfati (mg/dm <sup>3</sup> )	0,202	0,052	<GD*	<GD*
Magnezijum (mg/dm <sup>3</sup> )	0,078	0,129	20,3	<GD*
Natrijum (mg/dm <sup>3</sup> )	0,043	0,219	19,2	<GD*
Amonijum-jon (mg/dm <sup>3</sup> )	<GD*	15,76	<0,03	<GD*
Hidrogen-karbonat (mg/dm <sup>3</sup> )	209	768	238	<GD*

GD\* - Granica detekcije

Pri *određivanju ukupnog organskog ugljenika (TOC) u različitim tipovima voda* korišćena je 35% HCl (Lachema, Neratovice, Republika Češka).

**Mobilna faza.** Korišćena je smeša MeOH–0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (extra pure, Merck, Darmštad, Nemačka; 77:23, v/v) čiji je pH podešen na 3,35 sa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (*pro analysi*, Centrohem, Stara Pazova, Srbija). Mobilna faza je filtrirana kroz 0,22 μm membranski filter (najlon, LLG, Meckenheim, Francuska) i degazirana u ultrazvučnom kupatilu.

**Za procenu toksičnosti** fumonizina, kao i međuprodukata nastalih tokom fotorazgradnje korišćene su sledeće hemikalije: fetalni teleći serum (FCS) i Dulbeco's



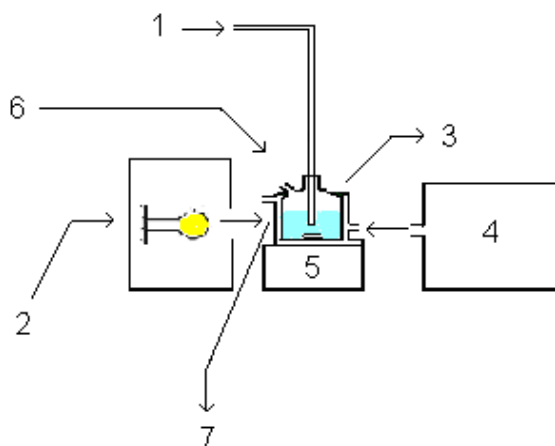
Modified Essential Medium (DMEM) (PAA Laboratories GmbH, Pasing, Austrija), penicilin i streptomycin (Galenika, Beograd, Srbija), tripsin (Serva, Heidelberg, Nemačka), etilendiamintetrasirćetna kiselina (EDTA, Laphoma, Skopje, Severna Makedonija), trihlorsirćetna kiselina, tris(hidroksimetil)amino metan (TRIS, Sigma-Aldrich, St. Louis) i sulfordamin B (SRB, Sigma, St. Louis). Prilikom procene toksičnosti korišćeni su standardni rastvori sva tri fumonizina sledećih koncentracija: za FB<sub>1</sub> 1,39; 2,87 i 13,9 μmol/dm<sup>3</sup>; FB<sub>2</sub> 0,687; 3,43; 6,87 μmol/dm<sup>3</sup>; FB<sub>3</sub> 0,425 i 1,06 μmol/dm<sup>3</sup>.

### 3.2. PRIPREMA UZORAKA I PROCES FOTORAZGRADNJE

Razgradnja fumonizina vršena je u fotohemijskoj ćeliji (ukupne zapremine oko 40 cm<sup>3</sup>, debljina sloja tečnosti 35 mm), u koju je odmereno 20 cm<sup>3</sup> rastvora ispitivanog jedinjenja. Ćelija je napravljena od pireks-stakla sa dvostrukim zidovima, pri čemu ima jedan ravan zid na koji je usmeren snop svetlosti (Abramović i dr., 2013). Pri *direktnoj fotolizi* rastvor je sadržao pojedinačne mikotoksine, a kada su bili u smeši, pripremljen je takav odnos koncentracija da bude kao što se javlja u prirodi (FB<sub>1</sub>:FB<sub>2</sub>:FB<sub>3</sub> = 3:2:1). Zatim je fotohemijaska ćelija stavljena na magnetnu mešalicu i reakciona smeša je termostatorana na 25,0 °C uz mešanje u struji kiseonika. Pri ozračivanju rastvor je neprekidno mešan na magnetnoj mešalici u struji O<sub>2</sub> (3,0 cm<sup>3</sup>/min) čime je postignuta njegova stalna koncentracija tokom ozračivanja (slika 3.1).

Pri ispitivanju efikasnosti procesa *indirektne fotolize*, kao i uticaja koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, odnosno (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> na efikasnost razgradnje fumonizina, u fotoćeliju koja je sadržala 20 cm<sup>3</sup> rastvora fumonizina je dodata i odgovarajuća zapremina rastvora H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> tako da je njihova koncentracija bila u opsegu koncentracija od 0,07–0,28 mmol/dm<sup>3</sup>, pri čemu promena ukupne zapremine reakcione smeše nije bila veća od 10%. Postupak je zatim bio kao i pri direktnoj fotolizi.

Pri proučavanju efikasnosti *fotokatalize*, u rastvor odgovarajućeg fumonizina dodato je i 20 mg fotokatalizatora (1,0 mg/cm<sup>3</sup>). Posle toga, vodena suspenzija fumonizina i katalizatora je sonifikovana u ultrazvučnom kupatilu (50 Hz) u mraku tokom 15 min kako bi veličina čestica fotokatalizatora bila ujednačena i kako bi se postigla ravnoteža procesa adsorpcije i desorpcije. Nakon toga je fotohemijaska ćelija stavljena na magnetnu mešalicu i postupak je bio kao pri direktnoj fotolizi.



Slika 3.1. Aparatura za ozračivanje; (1) ulaz za kiseonik; (2) žvina lampa visokog pritiska/halogeni lampa; (3) fotočelija sa dvostrukim zidom; (4) cirkularni termostat; (5) magnetna mešalica; (6) otvor za uzimanje uzorka i merenje pH; (7) ravan zid ćelije (Abramović i dr., 2013).

Kao izvor UV zračenja, korišćena je žvina lampa visokog pritiska intenziteta od  $5,30 \text{ mW/cm}^2$  (Philips, HPL-N, 125 W) sa emisionim trakama u UVB (290, 293, 296, 304 i 314 nm) i UVA (335 i 366 nm) oblasti zračenja sa emisionim maksimumom na 366 nm zajedno sa odgovarajućim konkavnim ogledalom. Kao izvor SSZ je korišćena halogeni lampa (Philips, 50 W), intenziteta  $63,85 \text{ mW/cm}^2$  u vidljivoj oblasti i  $0,22 \text{ mW/cm}^2$  UV oblasti. Energetski fluksevi UV i Vis zračenja su mereni upotrebom Delta Ohm (Padova, Italija) radiometra sa senzorima: LP 471 UVA (spektralna oblast 315–400 nm) za UV oblast i LP 471 RAD (spektralna oblast 400–1050 nm) za Vis oblast.

Za ispitivanje *uticaja matriksa* nekoliko tipova voda na efikasnost fotorazgradnje  $\text{FB}_1$  pripremljen je rastvor  $\text{FB}_1$  koncentracije  $2,78 \mu\text{mol/dm}^3$ . U fotočeliju je odmereno  $10,00 \text{ cm}^3$  navedenog rastvora  $\text{FB}_1$  i  $10,00 \text{ cm}^3$  svake od ispitivanih tipova voda (reka Dunav, podzemna, česmenska i UČ voda), tako da je koncentracija rastvora  $\text{FB}_1$  iznosila  $1,39 \mu\text{mol/dm}^3$  kao i pri ispitivanju uticaja različitih tretmana na efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$ . Pri ispitivanju pojedinačnog uticaja jona i huminske kiseline, u fotohemijski ćeliju u kojoj se nalazio rastvor fumonizina je dodato  $100 \mu\text{l}$  rastvora (natrijum-hlorida, natrijum-nitrata, natrijum-sulfata, ili huminske kiseline), odnosno odgovarajuća masa (magnezijum-hlorida, kalcijum-hlorida ili natrijum-hidrogenkarbonata) soli ispitivanog jona, odnosno huminske kiseline. Postupak je zatim bio kao i pri direktnoj/indirektnoj fotolizi. Pored

toga, simuliran je i sastav ispitivanih tipova voda, dodatkom rastvora koji je sadržao smešu svih prethodno navedenih jona i huminske kiseline u odgovarajućim koncentracijama za određeni tip vode.

Svi eksperimenti su izvedeni bez podešavanja pH (u daljem tekstu prirodan pH), osim u slučaju kada je ispitivan uticaj početne pH-vrednosti na efikasnost razgradnje, kao i pri primeni tretmana sa  $S_2O_8^{2-}$ . U tom slučaju, pH-vrednost je podešavana dodavanjem vodenog rastvora NaOH ili  $HClO_4$  ( $0,10 \text{ mol/dm}^3$ ) pre fotorazgradnje. Promena pH-vrednosti tokom razgradnje praćena je upotrebom kombinovane staklene elektrode (pH-elektroda SenTik 20, VTV, Thermo Fisher Scientific, MA, SAD) povezane sa pH-metrom (pH/Cond 340i, VTV).

### 3.3. ANALITIČKI POSTUPCI

*Postupak za praćenje toka fotorazgradnje tečnom hromatografijom.* Alikvoti reakcione smeše ( $0,4 \text{ cm}^3$ , dozvoljena promena zapremine 10%) uzimani su pre početka zračenja kao i tokom zračenja, u određenim vremenskim intervalima kako bi se pratila kinetika fotorazgradnje fumonizina. Suspenzije koje su sadržale katalizator, filtrirane su kroz membranski filter (Sartorius™ Minisart™, celulozno acetatni, sterilan,  $0,45 \mu\text{m}$ , Nemačka). Odsustvo adsorpcije fumonizina na filteru i katalizatoru potvrđeno je HPLC–FLD sistemom.

Radi derivatizacije fumonizina pre HPLC–FLD određivanja, alikvot od  $0,1 \text{ cm}^3$  reakcione smeše pomešan je sa  $0,1 \text{ cm}^3$  OPA–MCE reagensa, na sobnoj temperaturi, uz mešanje tokom 1 min. Derivatizovan rastvor je profiltriran kroz PTFE špic-filter (ESF-PT-04-022;  $0,22 \mu\text{m}$ ; 4 mm; Kinesis Ltd. Cambridgeshire, Velika Britanija) direktno u vijalu sa insertom od  $200 \mu\text{l}$  (Supelco, Bellefonte, SAD).  $10 \mu\text{l}$  derivatizovanog rastvora je injektovano u HPLC–FLD sistem. Kao što je već rečeno u odeljku 3.1, mobilna faza se sastojala od  $\text{MeOH}$ – $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaH}_2\text{PO}_4$  (77:23, v/v), pH-vrednost podešena na 3,35 sa  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , izokratsko eluiranje, protok  $0,8 \text{ cm}^3/\text{min}$ , talasna dužina ekscitacije 335 nm, a emisije 440 nm. Temperatura analitičke kolone je bila  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , a fluorescentnog detektora  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . pH mobilne faze je podešavan pomoću pH-metra (Consort C830, Turnhout, Belgija) i mobilna faza je zatim degazirana u ultrazvučnom kupatilu (Sonis 3, Iskra, Šentjernej, Slovenija).

Oprema za tečnu hromatografiju se sastojala od HPLC–FLD sistema Thermo Scientific Dionex UltiMate 3000 Series, sa fluorescentnim detektorom FLD 3100, autosemplerom WPS-3000, degazerom, kvaternom pumpom i Hypersil GOLD kolonom 150 x 3 mm, prečnik zrna 3  $\mu\text{m}$  (Thermo Scientific, Germering, Nemačka; slika 3.2). Sistem je kontrolisan pomoću softvera Chromeleon 7 istog proizvođača.

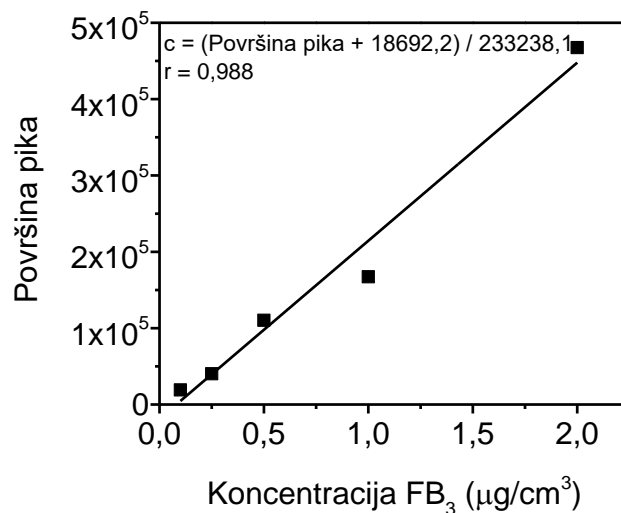
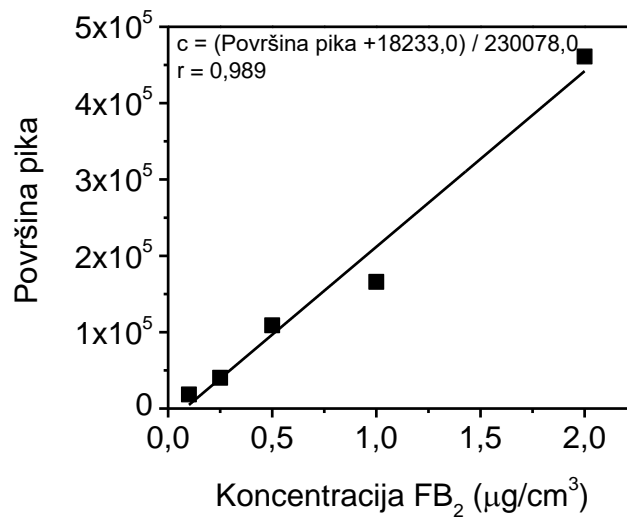
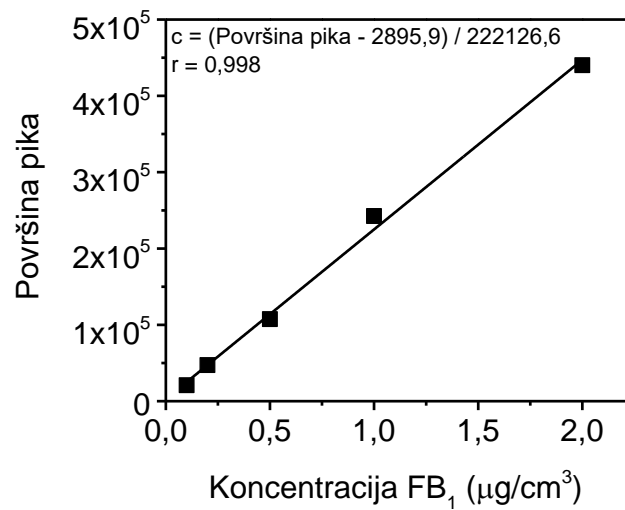


Slika 3.2. Tečni hromatograf.

Kalibracione krive za određivanje koncentracije fumonizina tokom fotorazgradnje prikazane su na slici 3.3 zajedno sa jednačinama pravih. Kao što se može videti, koeficijenti korelacije za sva tri fumonizina su  $\geq 0,988$ .

Pri odgovarajućim eksperimentalnim uslovima za izračunavanje prividne konstante brzine reakcije razgradnje ( $k'$ ) i brzine reakcije ( $R$ ) primenjen je model reakcije pseudo-prvog reda, gde su na osnovu kinetičkih krivih na kojima je prikazana koncentracija fumonizina ( $\text{In}c$ ) u zavisnosti od vremena ozračivanja ( $t$ ) izračunati kinetički parametri.

**Provodljivost** svih tipova voda je određena primenom konduktometra tip MA 5966 (Iskra Elektronika).



Slika 3.3. Kalibracione krive za određivanje OPA derivata fumonizina B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> i B<sub>3</sub>, HPLC–FLD metodom i jednačine prave. Sastav mobilne faze: MeOH–0,1 mol/dm<sup>3</sup> NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (77:23, v/v), pH 3,35; protok 0,8 cm<sup>3</sup>/min.

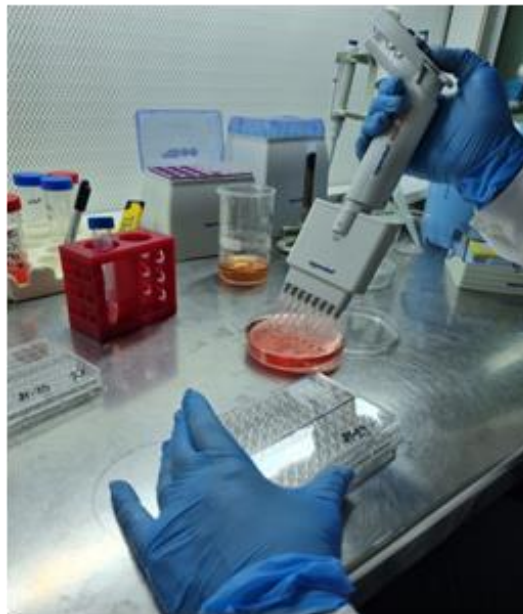
Za **određivanje sadržaja anjona i katjona u svim ispitivanim vodama**, korišćen je jonski hromatograf. Injektovano je 10 µl uzorka i analizirano na jonskom hromatografu DIONEX ICS 3000 Reagent-Free IC sa konduktometrijskim detektorom (ASRS ULTRA II, 4 mm). Za određivanje katjona je korišćena IonPac CS12A (250 mm x 4 mm, prečnik zrna 7,5 µm) analitička kolona sa pretkolonom IonPac CG12 Guard (4 mm x 50 mm, prečnik zrna 9,0 µm), a mobilna faza je bio rastvor metansulfonske kiseline. Hromatografisanje je vršeno u izokratskim uslovima 20 min, pri koncentraciji metansulfonske kiseline od 40 mmol/dm<sup>3</sup> i protoku 1,0 cm<sup>3</sup>/min. Za određivanje anjona korišćena je AS19 Analytical (4 mm x 50 mm, prečnik zrna 9,0 µm) analitička kolona sa pretkolonom IonPac AG19 Guard (4 mm x 50 mm, prečnik zrna 9,0 µm), a mobilna faza bio je rastvor KOH. Hromatografisanje je vršeno takođe u izokratskim uslovima 20 min, pri koncentraciji KOH od 40 mmol/dm<sup>3</sup> i protoku 1,0 cm<sup>3</sup>/min. Radna temperatura za anjone i katjone bila je 30°. Parametri konduktometrijske detekcije uz supresiju provodljivosti mobilne faze su: pozadinska provodljivost 0,5–2 µS, šum < 5 nS/min i pritisak ~2500 psi.

Za **određivanje TOC-a u svim ispitivanim vodama** korišćen je instrument Elementar Liquid TOC II prema Standard US EPA Method 9060A. Neposredno pre određivanja TOC-a u slepu probu i u uzorke je dodato po 0,05 cm<sup>3</sup> 35% HCl.

**Postupak za praćenje toksičnosti.** Citotoksični efekat procenjen je na osnovu rasta četiri ćelijske linije sisara: hepatoma pacova (H-4-II-E, ATCC CRL-1548), bubrega hrčka (BHK, ATCC CRL-1632), neuroblastoma miša (Neuro-2a, ATCC CCL-131) i humanih pluća (MRC-5, ECACC 84101801). Ćelijske linije su kultivisane u DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) medijumu (slika 3.4) sa dodatkom 10% FCS, 100 µg/cm<sup>3</sup> streptomicina i 100 IU/cm<sup>3</sup> penicilina, u posudama od 25 cm<sup>3</sup> (Corning, New York, USA) pri temperaturi od 37 °C u atmosferi od 5% CO<sub>2</sub> i visokoj relativnoj vlažnosti vazduha. Ćelijske linije su sub-kultivisane dva puta nedeljno, a jednoćelijska suspenzija je dobijena korišćenjem 0,1% tripsina sa 0,04% EDTA.

Za ispitivanje citotoksičnog efekta FB<sub>1</sub>, FB<sub>2</sub> i FB<sub>3</sub> na rast ćelijskih linija, korišćeni su standardni rastvori u različitim koncentracionim opsezima, kako je navedeno u odeljku 3.1. Pored toga, ispitana je i citotoksičnost smeša koje su dobijene tokom fotorazgradnje fumonizina. Za ova ispitivanja uzimani su alikvoti od po 1 cm<sup>3</sup> standardnih rastvora fumonizina, zatim rastvora fumonizina pre početka fotorazgradnje i u različitim vremenskim intervalima tokom ozračivanja, osim u slučaju fotokatalize, gde su uzimani

aliquoti od po 1 cm<sup>3</sup> suspenzije samo nakon fotorazgradnje u trajanju od 60 min. Uzorci su potom proceđeni kroz membranske filtere (Sartorius™ Minisart™, celulozno acetatni, sterilan, 0,45 μm). Od standardnih rastvora i smeša odmeravano je 20 μl i dodato u 180 μl medijuma sa testiranom ćelijskom kulturom, tako da je razblaženje iznosilo 10. Uzorak za kontrolu pripremljen je dodavanjem 20 μl UČV u 180 μl medijuma sa testiranom kulturom ćelija.



Slika 3.4. Priprema ćelijskih linija

Ćelijski rast je kvantifikovan kolorimetrijski SRB testom (Skehan i dr., 1990; Četojević-Simin i dr., 2012). Ćelije su posejane u 96-komorne mikrotitar ploče (Sarstedt, Newton, USA) pri čemu je gustina sađenja iznosila  $3-8 \times 10^3$  ćelija/otvoru u zapremini od 180 μl i preinkubirane u medijumu u koji je dodat 5% FCS tokom 24 h, na temperaturi od 37 °C. Nakon toga, po 20 μl uzorka (test, slepe probe i kontrole) dodato je u odgovarajuće otvore. Mikroploče su zatim inkubirane dodatnih 48 h na 37 °C (Četojević-Simin i dr., 2012). Ćelijski rast je kvantifikovan kolorimetrijski SRB testom (Skehan i dr., 1990). Ćelije su fiksirane upotrebom 50% trihlorsirćetne kiseline (1 h, na +4 °C), isprane dva puta destilovanom vodom (Wellwash 4, Labsystems; Helsinki, Finland) i bojene 0,4% SRB (30 min, na sobnoj temperaturi). Nakon toga, ploče su isprane 1% rastvorom sirćetne kiseline da bi se uklonila nevezana boja. Boja vezana za protein je ekstrahovana upotrebom 10 mmol/dm<sup>3</sup> TRIS baze. Apsorbancija je merena na čitaču mikroploča (slika 3.5; Multiscan Ascent, Labsystems; Helsinki, Finland) na 540/620 nm.



Slika 3.5. Fotometar

Uticaj na ćelijski rast je izračunat kao procenat od kontrole (%*K*) po jednačini:

$$\%K = \frac{A_t}{A_c} \times 100$$

gde je  $A_t$  aposrbancija test uzorka,  $A_c$  aposrbancija kontrole.

Podaci su prikazani kao srednja vrednost  $\pm$ SD dva eksperimenta, svaki u kvadriplikatu ( $n = 4$ ).

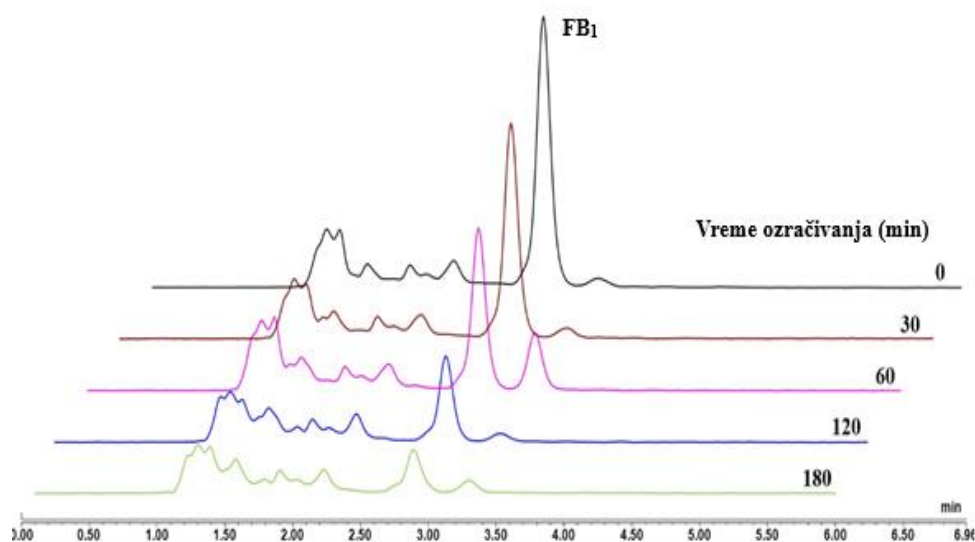
Za sve tretmane konstruisane su krive zavisnosti ćelijskog rasta u odnosu na koncentraciju (dozno zavisne krive), a  $IC_{50}$  vrednosti (koncentracije koje dovode do inhibicije ćelijskog rasta za 50%) su izračunate upotrebom OriginPro 8 SRO (Origin-Lab Corporation, Northampton, SAD) softvera.



## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. DIREKTNA FOTOLIZA (Jevtić i dr., 2021)

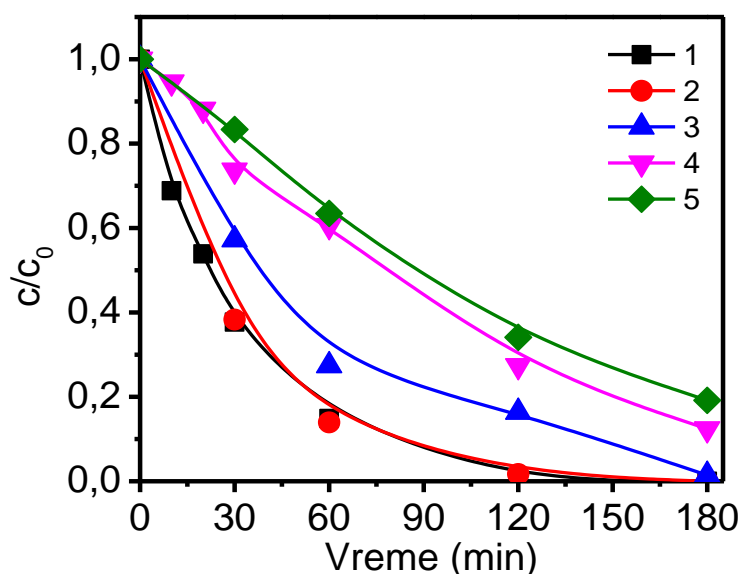
UV zračenje je široko korišćeni postupak za dezinfekciju vode za piće i predstavlja perspektivan proces za prečišćavanje otpadnih voda. S obzirom da pH-vrednost može da se razlikuje kod različitih vrsta voda u kojima su prisutni mikotoksini, ispitan je uticaj početne pH-vrednosti na efikasnost fotorazgradnje  $FB_1$  u opsegu pH 4,0–10,0 tokom tretmana UV zračenjem. Na slici 4.1 prikazani su hromatogrami dobijeni tokom razgradnje  $FB_1$  primenom UV zračenja pri pH 10. Kao što se može videti u periodu od 180 min, koliko je praćena fotorazgradnja, visina pika  $FB_1$  opada što ukazuje da dolazi do njegove razgradnje mada ne u potpunosti.



Slika 4.1. Hromatogrami fotolize  $FB_1$  ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) primenom UV zračenja pri pH 10,0.

Na slici 4.2 je prikazan uticaj početne pH-vrednosti na efikasnost razgradnje  $FB_1$ . Kao što se može videti sa smanjenjem početne pH-vrednosti od pH 10,0 do pH 5,0 efikasnost fotolize  $FB_1$  raste. Međutim, dalje smanjenje pH-vrednosti do pH 4,0 nema značajnijeg uticaja na brzinu fotolize. Pod primenjenim eksperimentalnim uslovima, reakcija je pratila kinetiku pseudo-prvog reda. Na osnovu kinetičkih krivih  $\ln(c/c_0)$  u odnosu na vreme  $t$ , izračunate su vrednosti prividne konstante brzine reakcije pseudo-prvog

reda,  $k'$  (tabela 4.1). Kao što se može videti njihove vrednosti se kreću u opsegu od 0,007 do 0,033  $\text{min}^{-1}$ , pri čemu je linearni koeficijent korelacije veći od 0,985, za prvih 60 min ozračivanja. Praćenje promene pH-vrednosti tokom fotorazgradnje može nam dati uvid u promene koje se dešavaju u ispitivanom sistemu, iako promena pH-vrednosti direktno odgovara kinetici fotorazgradnje samo kada su u pitanju mnogo jednostavniji molekuli (Theurich i dr., 1996) nego što je to slučaj sa fomonizinima. Merenjem pH-vrednosti tokom ovog tretmana utvrđeno je da se pH ne menja.



Slika 4.2. Uticaj početne pH-vrednosti na efikasnost fotolize  $\text{FB}_1$  ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) primenom UV zračenja: 1) 4,0; 2) 5,0; 3) 7,0; 4) 8,0; 5) 10,0.

Uticaj početne pH-vrednosti na brzinu razgradnje  $\text{FB}_1$  primenom SSZ ispitan je pri pH 4,0; 8,0 i 10,0 (slika 4.3). Najveća efikasnost je uočena pri pH 4,0, dok je najmanja pri pH 10,0. Pri pH 4,0 i 8,0 vrednosti prividne konstante brzine razgradnje iznose 0,011 i 0,007  $\text{min}^{-1}$  (tabela 4.1), pri čemu je koeficijent korelacije veći od 0,99, za prvih 60 min ozračivanja u oba slučaja. Prividna konstanta brzine razgradnje značajno opada pri pH 10,0 i iznosi 0,0009  $\text{min}^{-1}$ , dok je linearni koeficijent korelacije 0,96. pH-vrednost je praćena i tokom razgradnje  $\text{FB}_1$  pod uticajem SSZ, pri čemu takođe nisu uočene značajnije promene, osim pri pH 10,0, kada pH-vrednost u toku 180 min ozračivanja opadne za oko jednu pH-jedinicu. Ukoliko se uporedi uticaj početnog pH na efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  pri UV i SSZ, može se zaključiti da ima isti trend u ispitivanom opsegu pH-vrednosti. Dakle, primenom obe vrste zračenja, efikasnost razgradnje se povećava sa opadanjem pH-

vrednosti. Ukoliko se uporedi efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> primenom različitih izvora zračenja, efikasnost fotolitičke razgradnje primenom SSZ je manja u poređenju sa razgradnjom pod dejstvom UV zračenja, posebno pri nižem pH (ako se upoređuju apsolutne vrednosti).

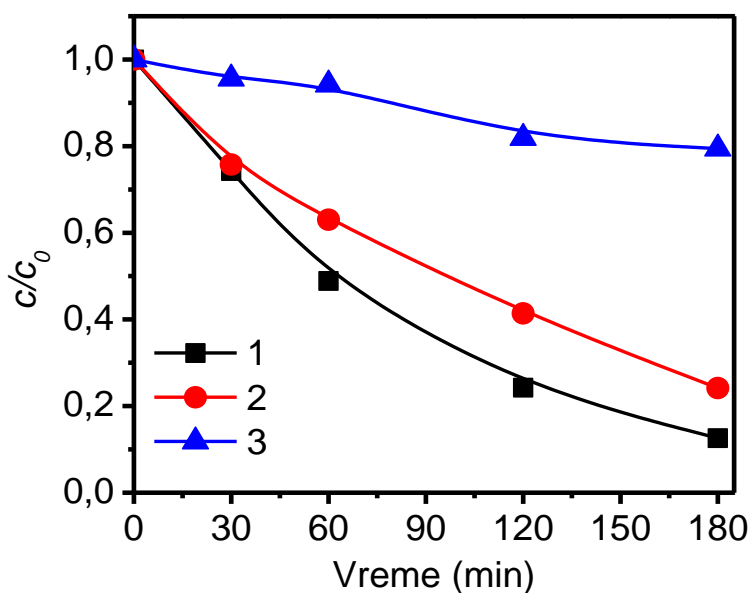
Tabela 4.1. Uticaj početne pH-vrednosti na prividnu konstantu brzine fotolize FB<sub>1</sub> (1,39 μmol/dm<sup>3</sup>) primenom UV i SSZ zračenja

pH	UV		SSZ	
	$k'^a$ (min <sup>-1</sup> )	$r^b$	$k'^a$ (min <sup>-1</sup> )	$r^b$
4,0	0,031	0,999	0,011	0,995
5,0	0,033	0,999	–	–
7,0	0,022	0,996	–	–
8,0	0,009	0,985	0,007	0,993
10,0	0,007	0,993	0,0009	0,959

<sup>a</sup>Prividna konstanta brzine razgradnje izračunata za prvih 60 min ozračivanja.

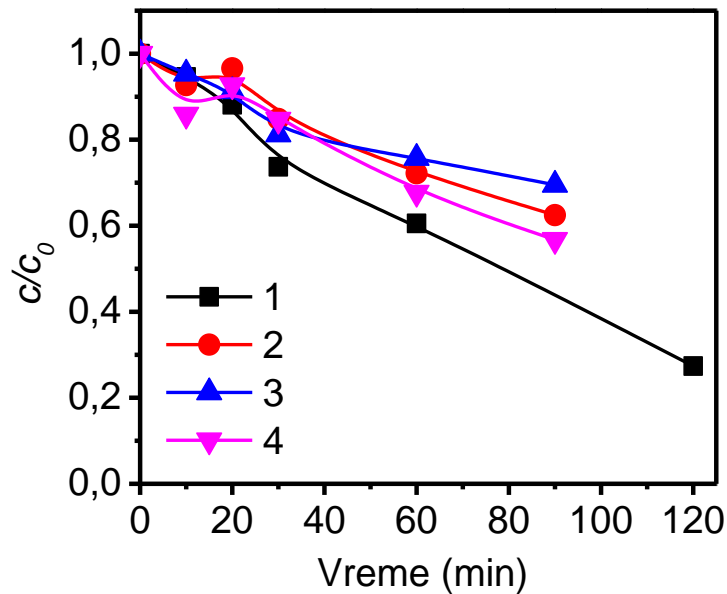
<sup>b</sup>Linearni regresioni koeficijent.

Uticaj početne pH-vrednosti na brzinu razgradnje FB<sub>1</sub> primenom SSZ ispitan je pri pH 4,0; 8,0 i 10,0 (slika 4.3). Najveća efikasnost je uočena pri pH 4,0, dok je najmanja pri pH 10,0. Pri pH 4,0 i 8,0 vrednosti prividne konstante brzine razgradnje iznose 0,011 i 0,007 min<sup>-1</sup> (tabela 4.1), pri čemu je koeficijent korelacije veći od 0,99, za prvih 60 min ozračivanja u oba slučaja. Prividna konstanta brzine razgradnje značajno opada pri pH 10,0 i iznosi 0,0009 min<sup>-1</sup>, dok je linearni koeficijent korelacije 0,96. pH-vrednost je praćena i tokom razgradnje FB<sub>1</sub> pod uticajem SSZ, pri čemu takođe nisu uočene značajnije promene, osim pri pH 10,0, kada pH-vrednost u toku 180 min ozračivanja opadne za oko jednu pH-jedinicu. Ukoliko se uporedi uticaj početnog pH na efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> pri UV i SSZ, može se zaključiti da ima isti trend u ispitivanom opsegu pH-vrednostima. Dakle, primenom obe vrste zračenja, efikasnost razgradnje se povećava sa opadanjem pH-vrednosti. Ukoliko se uporedi efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> primenom različitih izvora zračenja, efikasnost fotolitičke razgradnje primenom SSZ je manja u poređenju sa razgradnjom pod dejstvom UV zračenja, posebno pri nižem pH (ako se upoređuju apsolutne vrednosti).



Slika 4.3. Uticaj početne pH-vrednosti na efikasnost fotolize FB<sub>1</sub> (1,39 μmol/dm<sup>3</sup>) primenom SSZ: 1) 4,0; 2) 8,0; 3) 10,0.

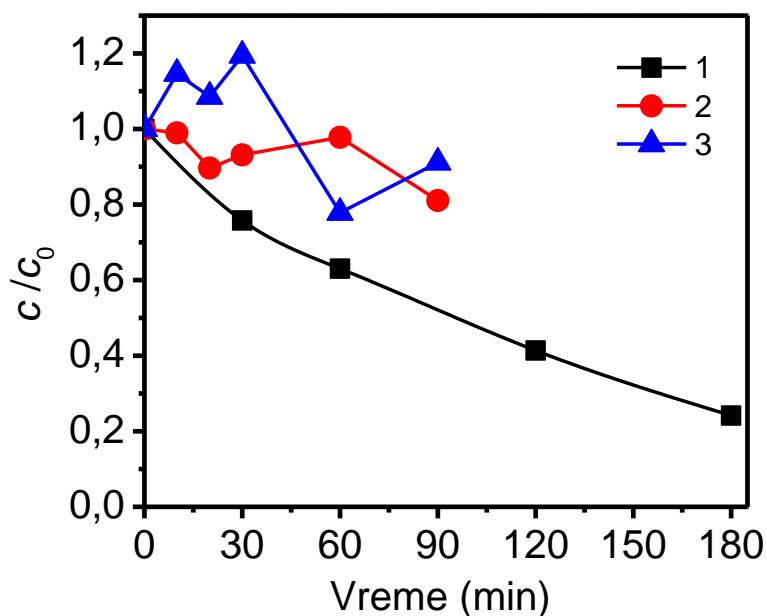
Pošto je efikasnost direktne fotolize FB<sub>1</sub> pri početnom pH 4,0 bila praktično najveća, a pH prirodnih voda je najčešće oko 8,0, ispitan je uticaj ove dve početne pH-vrednosti na efikasnost direktne fotolize FB<sub>2</sub> primenom UV zračenja. Nađeno je da je pri početnom pH 8,0 brzina razgradnje FB<sub>2</sub> manja nego FB<sub>1</sub> (slika 4.4, krive 1 i 3), iako bi se imajući u vidu da je koncentracija FB<sub>2</sub> manja, moglo očekivati suprotno. Naime, nakon 90 min ozračivanja razgradi se oko 56% FB<sub>1</sub>, odnosno oko 30% FB<sub>2</sub>. Međutim, pri početnom pH 4,0 dobijene kinetičke krive za FB<sub>2</sub> su bile neočekivanog oblika. Naime, nakon 20 min ozračivanja kinetička kriva naglo počinje da menja oblik, pri čemu odnos  $c/c_0$  počinje da raste, a zatim da opada u više ciklusa. Ovakav oblik kinetičkih krivih može biti posledica nastajanja intermedijera koji nisu adekvatno razdvojeni od FB<sub>2</sub>. Zbog toga je nadalje proučavanje fotorazgradnje FB<sub>2</sub> primenom svih tretmana vršeno isključivo pri pH oko 8,0. Tokom razgradnje FB<sub>2</sub> početna pH-vrednost se smanji za oko 0,5 pH-jedinica.



Slika 4.4. Efikasnost fotolize  $FB_1$  i  $FB_2$  primenom UV zračenja pri prirodnom pH: 1)  $FB_1$  (pH 8,0); 2)  $FB_1$  u prisustvu  $FB_2$  (pH 7,3); 3)  $FB_2$  (pH 8,3); 4)  $FB_2$  u prisustvu  $FB_1$  (pH 7,3).  $c(FB_1) = 1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ;  $c(FB_2) = 0,687 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ .

Isto tako je ispitano da li postoji sinergistički efekat između  $FB_1$  i  $FB_2$  kada se nalaze u smeši na efikasnost direktne fotolize primenom UV zračenja. Kao što se na slici 4.4 može videti (krive 2 i 4) dolazi do sinergističkog efekta pri čemu se brzina razgradnje  $FB_1$  smanjuje, dok se  $FB_2$  povećava u odnosu na slučajeve kada se ne nalaze u smeši. Naime, kada se nalaze u smeši u vodenoj sredini, za 90 min ozračivanja razgradi se oko 38%  $FB_1$  (18% manje), odnosno oko 43%  $FB_2$  (13% više).

Na slici 4.5 prikazana je efikasnost razgradnje  $FB_1$  i  $FB_2$  u smeši primenom SSZ. Zbog nepravilnog oblika kinetičke krive pri pH 4,0 tokom razgradnje  $FB_2$ , ovaj tretman je primenjen samo pri prirodnom pH koji je oko 7. Direktnom fotolizom  $FB_1$  i  $FB_2$  koji se nalaze u smeši, dobijen je nepravilan oblik kinetičke krive pri čemu odnos  $c/c_0$  opada i raste u više ciklusa. Naime, na slici 4.5, kriva 2 pokazuje naizmeničano smanjenje i povećanje koncentracije  $FB_1$  koji se nalazi u prisustvu  $FB_2$ , pri čemu procenat razgradnje nakon 90 min iznosi samo 19%. Sličan trend zabeležen je i prilikom razgradnje  $FB_2$  u prisustvu  $FB_1$  (slika 4.5, kriva 3), pri čemu je procenat razgradnje nešto niži i iznosi oko 9%. Ovakav oblik kinetičkih krivih može biti posledica nastajanja intermedijera pri razgradnji  $FB_2$  koji nisu adekvatno razvojeni od  $FB_1$  i  $FB_2$  i detektuju se zajedno sa jednim od fumonizina.



Slika 4.5. Efikasnost fotolize  $FB_1$  i  $FB_2$  primenom SSZ pri prirodnom pH: 1)  $FB_1$  (pH 8,0); 2)  $FB_1$  u prisustvu  $FB_2$  (7,0); 3)  $FB_2$  u prisustvu  $FB_1$  (7,).  $c(FB_1) = 1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ;  $c(FB_2) = 0,687 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ .

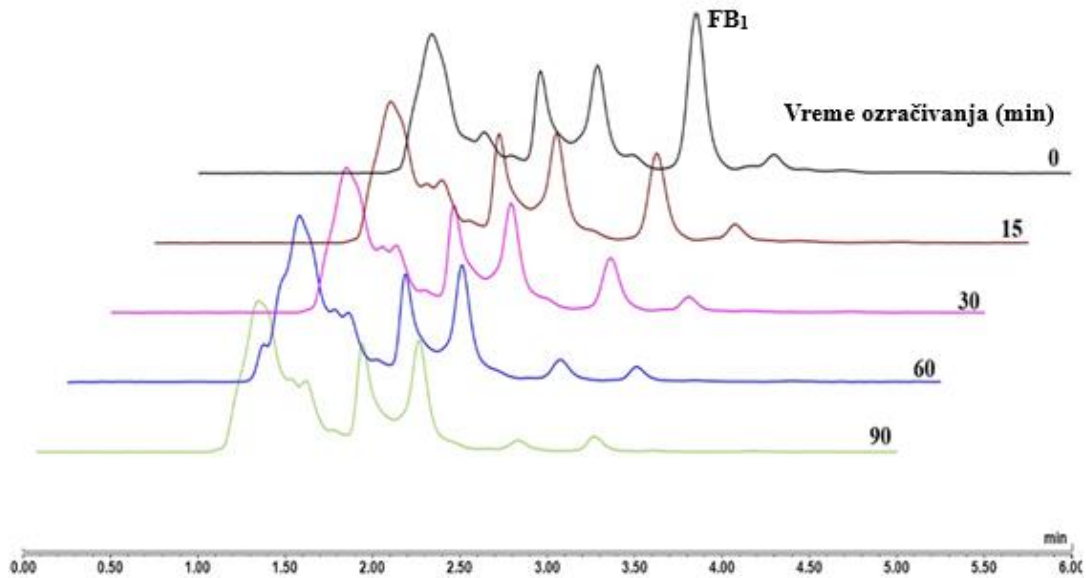
Imajući u vidu da su vodeni rastvori  $FB_1$  i  $FB_2$  stabilni (ne hidrolizuju) čak i na temperaturi od 100 °C (Jackson i dr., 1996a; 1996b), može se zaključiti da pri ozračivanju reakcione smeše UV i SS zračenjem ne dolazi do hidrolize, tj. da je razgradnja fumonizina samo posledica njihove fotolize.

## 4.2. INDIREKTNA FOTOLIZA (Jevtić i dr., 2021)

### 4.2.1. Indirektna fotoliza primenom $H_2O_2$

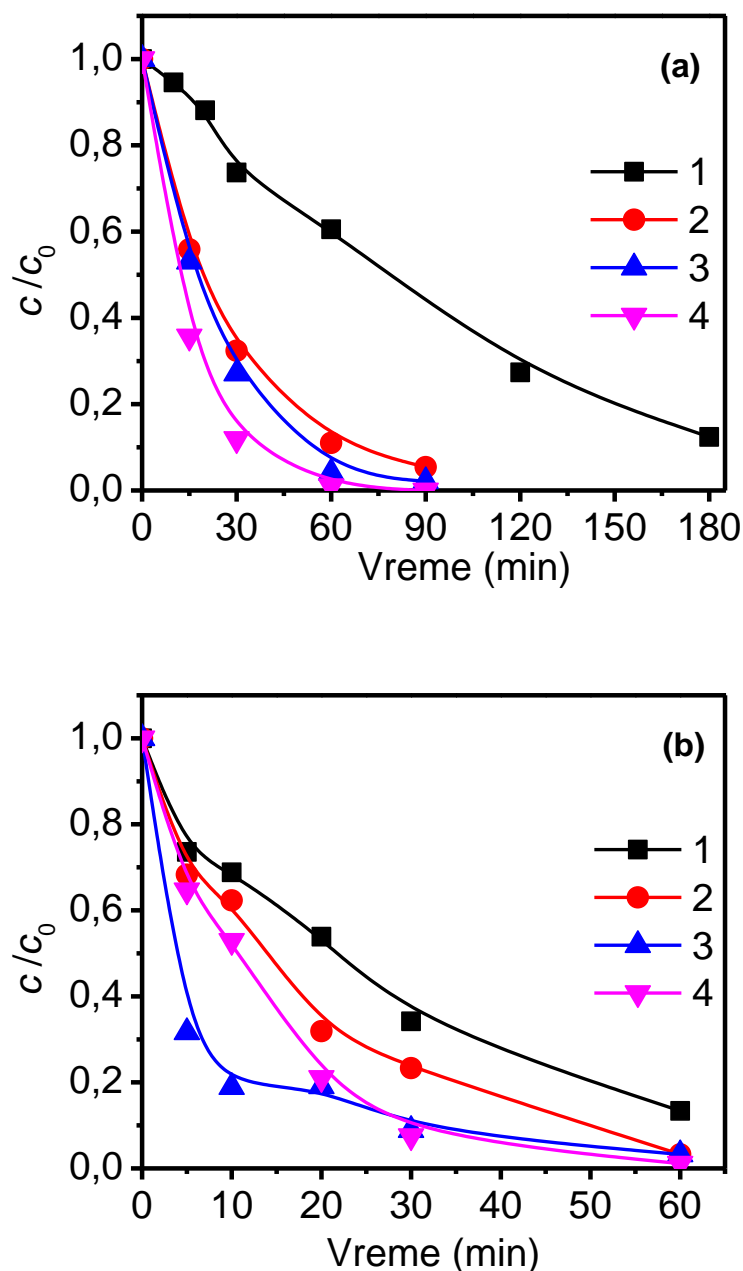
Početna koncentracija  $H_2O_2$  je veoma važan parametar koji utiče na efikasnost UV/ $H_2O_2$  tretmana. Zato je ispitan uticaj početne koncentracije  $H_2O_2$  u opsegu od 0,074–0,278 mmol/ $\text{dm}^3$  na kinetiku fotolize  $FB_1$  pri početnom pH 8,0 i 4,0 primenom UV zračenja. Odabran je ovaj opseg koncentracija  $H_2O_2$  (50–200 puta veća od koncentracije  $FB_1$ ) jer se pokazalo da u tom opsegu koncentracija pri indirektnoj fotolizi drugih supstrata ima značajan uticaj na efikasnost razgradnje (Abramović i dr., 2010). Na slici 4.6 prikazani su hromatogrami dobijeni pri razgradnji  $FB_1$  primenom UV/ $H_2O_2$  tretmana, pri čemu je

koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  iznosila  $0,074 \text{ mmol/dm}^3$ . Kao što se može videti primenom navedenog tretmana dolazi do postepenog smanjenja pika koji odgovara  $\text{FB}_1$ , pri čemu je nakon 90 min tretmana skoro potpuno uklonjen.



Slika 4.6. Hromatogrami razgradnje  $\text{FB}_1$  ( $1,39 \mu\text{mol/dm}^3$ ) primenom UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana pri pH 8,0.  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,074 \text{ mmol/dm}^3$ .

Kao što se može videti na slici 4.7a efikasnost UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana raste sa porastom koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  pri početnom pH 8,0 u ispitivanom opsegu koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$ . U poređenju sa direktnom fotolizom, brzina razgradnje  $\text{FB}_1$  pri dodatku  $\text{H}_2\text{O}_2$  je značajno veća. Naime,  $\text{FB}_1$  se za 60 min ozračivanja razgradi 89%, 96% i 100% pri koncentracijama  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,074$ ;  $0,147$  i  $0,278 \text{ mmol/dm}^3$ , redom.



Slika 4.7. Uticaj početne koncentracije  $H_2O_2$  ( $mmol/dm^3$ ) na efikasnost razgradnje  $FB_1$  ( $1,39 \mu mol/dm^3$ ) primenom  $UV/H_2O_2$  tretmana pri (a) pH 8,0 i (b) pH 4,0: 1) 0; 2) 0,074; 3) 0,147; 4) 0,278.

Za to vreme se primenom direktne fotolize razgradi samo 40%  $FB_1$  što ukazuje da se u prisustvu  $H_2O_2$  efikasnost razgradnje poveća preko dva puta. Pri ispitivanju uticaja koncentracije  $H_2O_2$  na efikasnost razgradnje  $FB_1$  pri početnom pH 4,0 nađeno je da je on nešto drugačiji (slika 4.7b). Naime, sa porastom koncentracije  $H_2O_2$  do  $0,147 \text{ mmol/dm}^3$



(slika 4.7b, krive 1–3) raste i efikasnost uklanjanja FB<sub>1</sub>, da bi pri daljem povećanju (0,278 mmol/dm<sup>3</sup>) počela da opada (slika 4.7b, kriva 4). Međutim, ovaj efekat je izražen samo u prvih 10 min tretmana, da bi već pri 20 min ozračivanja efikasnost razgradnje u oba slučaja praktično bila ista. Tako nakon 20 min ozračivanja, FB<sub>1</sub> se razgradi 68%, 81% i 79% pri koncentraciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,074; 0,147 i 0,278 mmol/dm<sup>3</sup>, redom. Za isto vreme primenom direktne fotolize se razgradi 47% FB<sub>1</sub>, što ukazuje da je pri pH 4,0 doprinos direktne fotolize ukupnoj efikasnosti nešto veći.

Upoređujući uticaj početnog pH na efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> primenom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana može se konstatovati da je pri pH 4,0 veća nego pri pH 8,0. Prividne konstante brzine razgradnje za UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretman date su u tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Uticaj početne koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na prividnu konstantu brzine razgradnje FB<sub>1</sub> (1,39 μmol/dm<sup>3</sup>) primenom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana pri pH 8,0 i 4,0

pH	Koncentracija H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol/dm <sup>3</sup> )	<i>k'</i> (min <sup>-1</sup> )	<i>r</i> <sup>a</sup>
8,0	0	0,009 <sup>b</sup>	0,985
	0,074	0,038 <sup>c</sup>	0,999
	0,147	0,044 <sup>c</sup>	0,999
	0,278	0,071 <sup>c</sup>	0,999
4,0	0	0,031 <sup>b</sup>	0,999
	0,074	0,054 <sup>d</sup>	0,986
	0,147	0,166 <sup>e</sup>	0,976
	0,278	0,076 <sup>d</sup>	0,992

<sup>a</sup>Linearni regresioni koeficijent.

<sup>b</sup>Prividna konstanta brzine razgradnje izračunata za prvih 60 min ozračivanja.

<sup>c</sup>Prividna konstanta brzine razgradnje izračunata za prvih 30 min ozračivanja.

<sup>d</sup>Prividna konstanta brzine razgradnje izračunata za prvih 20 min ozračivanja.

<sup>e</sup>Prividna konstante brzine razgradnje izračunata za prvih 10 min ozračivanja.

Ovakav uticaj pH na efikasnost UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana je verovatno posledica uticaja pH na oksidacioni potencijal •OH-radikala (koji nastaju pri fotolizi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, reakcija 2.1) i koji je u kiselj sredini 2,7 V, dok je u alkalnoj samo 1,8 V (Wu i dr., 2016). Pored toga, brzina samorazgradnje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u velikoj meri zavisi od pH. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se najčešće koristi u blago kiselj sredini (pH 5,0) zbog velike brzine samorazgradnje pri višim pH (reakcija 4.1).

Utvrđeno je da su konstante brzine reakcije samorazgradnje  $\text{H}_2\text{O}_2$  prvog reda i iznose  $2,29 \times 10^{-2}$  i  $7,40 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  pri pH 7,0, odnosno 10,5 (Chu, 2001).



Efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  primenom UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana, kao što je već bilo pomenuto, pri početnom pH 8,0 raste u celom ispitivanom opsegu koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dok pri pH 4,0 dostiže maksimum pri  $0,147 \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ . Ovakav trend pri pH 4,0 je verovano posledica dva paralelna efekta. Prvo, veća koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  dovodi do veće koncentracije  $\cdot\text{OH}$  u stanju ravnoteže (reakcija 2.1) i na taj način povećava dostupnost  $\cdot\text{OH}$ -radikala za razgradnju  $\text{FB}_1$ . Drugo,  $\text{H}_2\text{O}_2$  takođe deluje kao hvatač  $\cdot\text{OH}$ , produkujući mnogo manje reaktivne  $\text{HO}_2\cdot$  vrste (reakcija 2.2, Abramović i dr., 2010). Uticaj hvatača postaje značajan pri višim koncentracijama  $\text{H}_2\text{O}_2$ , te je prisutno manje  $\cdot\text{OH}$ -radikala za uklanjanje  $\text{FB}_1$ . Ovakav trend se ne javlja pri pH 8,0 verovatno zbog manje brzine generisanja  $\cdot\text{OH}$  iz  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

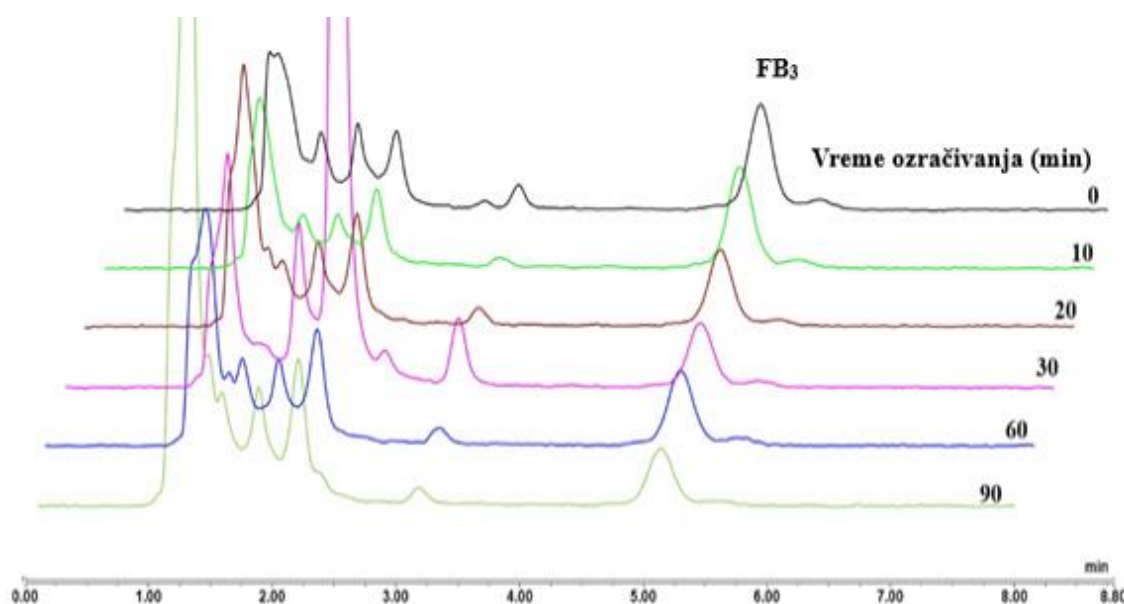
Takođe je praćeno da li dolazi do promene pH tokom UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana, pri čemu je nađeno da se pri početnom pH 4,0 pH-vrednost reakcione smeše tokom tretmana ne menja, dok pri početnom pH 8,0 dolazi do smanjenja pH-vrednosti za oko 0,7 pH-jedinica.

Iako se pri početnom pH 8,0  $\text{FB}_1$  nešto sporije razgrađuje u poređenju sa pH 4,0, efikasnost razgradnje je dovoljno velika tako da se ovi uslovi tretmana mogu primeniti na različite tipove voda bez podešavanja pH.

Pošto je razgradnja  $\text{FB}_1$  pri početnom pH 8,0 najefikasnija korišćenjem  $0,278 \text{ mmol/dm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ , ova koncentracija je primenjena i pri ispitivanju efikasnosti razgradnje  $\text{FB}_2$  i  $\text{FB}_3$ . Na slici 4.8 su prikazani hromatogrami dobijeni pri razgradnji  $\text{FB}_3$  u periodu od 90 min primene UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana. Kao što se može videti primenom ovog tretmana dolazi do razgradnje  $\text{FB}_3$  ali ipak i nakon 90 min ozračivanja razgradnja  $\text{FB}_3$  nije potpuna.

Nešto niži početni prirodni pH (7,2) pri razgradnji  $\text{FB}_3$  (slika 4.9, krive 3 i 5) nego u slučaju  $\text{FB}_1$  je verovatno posledica njihovih strukturnih karakteristika. Imajući u vidu da je pri nižem pH efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  veća, moglo se očekivati da će biti slično i pri razgradnji  $\text{FB}_2$  i  $\text{FB}_3$ . Međutim, kao što se može videti sa slike 4.9, efikasnost razgradnje fumonizina opada u sledećem nizu  $\text{FB}_1 > \text{FB}_3 \geq \text{FB}_2$ . Naime za 60 min ozračivanja  $\text{FB}_1$  se skoro u potpunosti ukloni iz sistema (99%), dok se  $\text{FB}_3$  i  $\text{FB}_2$  uklone 54% iako je

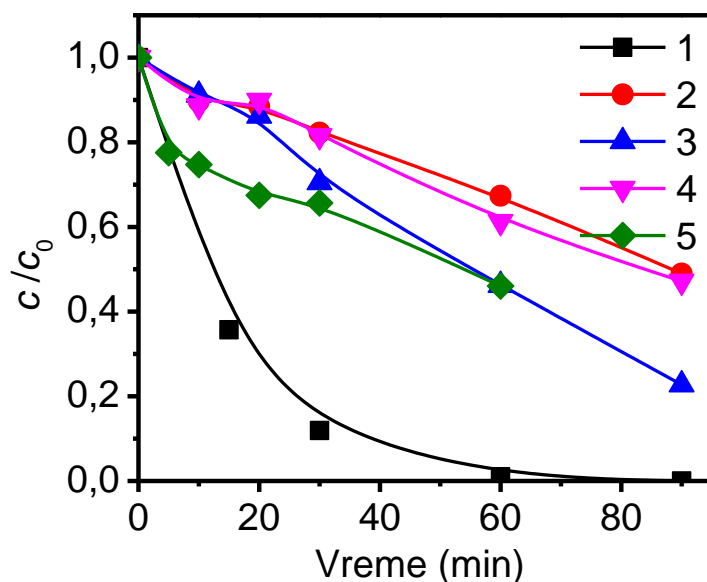
koncentracija FB<sub>1</sub> najveća. Ovo ukazuje da iako je razlika u strukturnim formulama mala ipak ima značajan uticaj na efikasnost UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana. Takođe, oblik kinetičkih krivih je različit. Kinetička kriva za FB<sub>2</sub> na oko 20 min razgradnje ima mali porast  $c/c_0$  slično kao u slučaju direktne fotolize FB<sub>2</sub> (slika 4.4). U slučaju FB<sub>3</sub> (slika 4.9, kriva 5), u početnom periodu ozračivanja, oblik kinetičke krive je kao u slučaju FB<sub>1</sub>, da bi nakon 60 min ozračivanja efikasnost razgradnje bio isti sa FB<sub>2</sub>. Međutim, takođe treba imati u vidu da je odnos koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i fumonizina u slučaju FB<sub>2</sub> i FB<sub>3</sub> veći nego u slučaju FB<sub>1</sub>, što može uticati na smanjenje brzine razgradnje. U toku razgradnje FB<sub>2</sub> i FB<sub>3</sub> je praćena i promena pH tokom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana, pri čemu je nađeno da se početni pH smanji za oko jednu pH-jedinicu.



Slika 4.8. Hromatogrami razgradnje FB<sub>3</sub> ( $0,425 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) primenom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana pri prirodnom pH (7,2).  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,278 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ .

U ovom slučaju je takođe ispitano da li postoji sinergistički efekat FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub> na efikasnost UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana. Kao što se sa slike 4.9 može videti (krive 2 i 4), dolazi do sinergističkog efekta pri čemu se brzina razgradnje oba toksina značajno smanjuje u odnosu na tretmane kada se razgrađuju pojedinačno. Naime, kada se nalaze u smeši, za 60 min ozračivanja razgradi se oko 33% FB<sub>1</sub> (67% manje), odnosno oko 39% FB<sub>2</sub> (15% manje). Ovako veliko smanjenje efikasnosti tretmana je verovatno posledica sinergističkog efekta FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub>, a ne uslova merenja jer je koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oko 140 puta veća od ukupne količine fumonizina, a isti intenzitet zračenja pri direktnoj fotolizi nije doveo do značajne

promene efikasnosti razgradnje. U ovom slučaju ne dolazi do promene pH tokom tretmana. Prividne konstante brzine razgradnje za FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub> pojedinačno i u smeši tokom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prikazane su u tabeli 4.3.



Slika 4.9. Efikasnost razgradnje fumonizina primenom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana pri prirodnom pH: 1) FB<sub>1</sub> (pH 8,0); 2) FB<sub>1</sub> u prisustvu FB<sub>2</sub> (pH 7,2); 3) FB<sub>2</sub> (pH 8,0); 4) FB<sub>2</sub> u prisustvu FB<sub>1</sub> (pH 7,2); 5) FB<sub>3</sub> (pH 7,2).  $c(\text{FB}_1) = 1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ;  $c(\text{FB}_2) = 0,687 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ;  $c(\text{FB}_3) = 0,425 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ .  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,278 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ .

Tabela 4.3. Sinergistički uticaj FB<sub>1</sub> ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) i FB<sub>2</sub> ( $0,687 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) na prividnu konstantu brzine razgradnje primenom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana pri prirodnom pH.

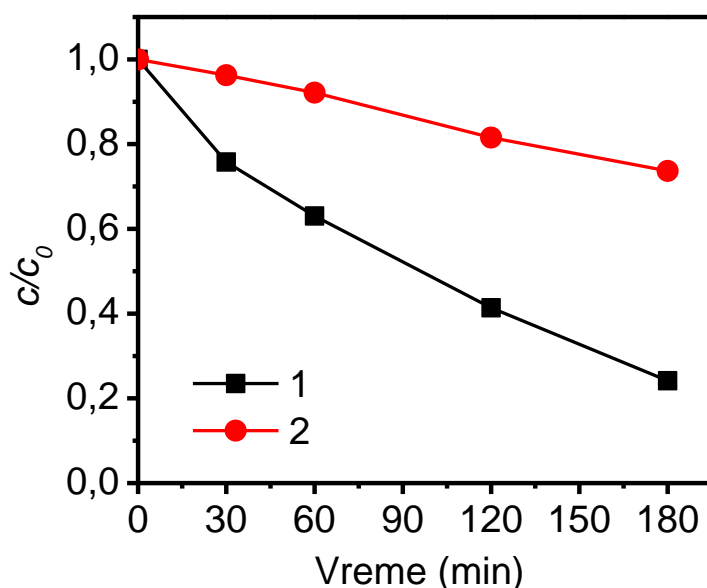
$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,278 \text{ mmol}/\text{dm}^3$		
Analizirani mikotoksini	$k^a$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$r^b$
FB <sub>1</sub>	0,071	0,999
FB <sub>1</sub> u prisustvu FB <sub>2</sub>	0,006	0,960
FB <sub>2</sub>	0,011	0,964
FB <sub>2</sub> u prisustvu FB <sub>1</sub>	0,006	0,920

<sup>a</sup> Prividna konstanta brzine razgradnje izračunata za prvih 30 min ozračivanja.

<sup>b</sup> Linearni regresioni koeficijent.

Isto tako je ispitana efikasnost razgradnje fumonizina primenom SSZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana za njihovo uklanjanje. Za ispitivanje efikasnosti SSZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana, korišćena je

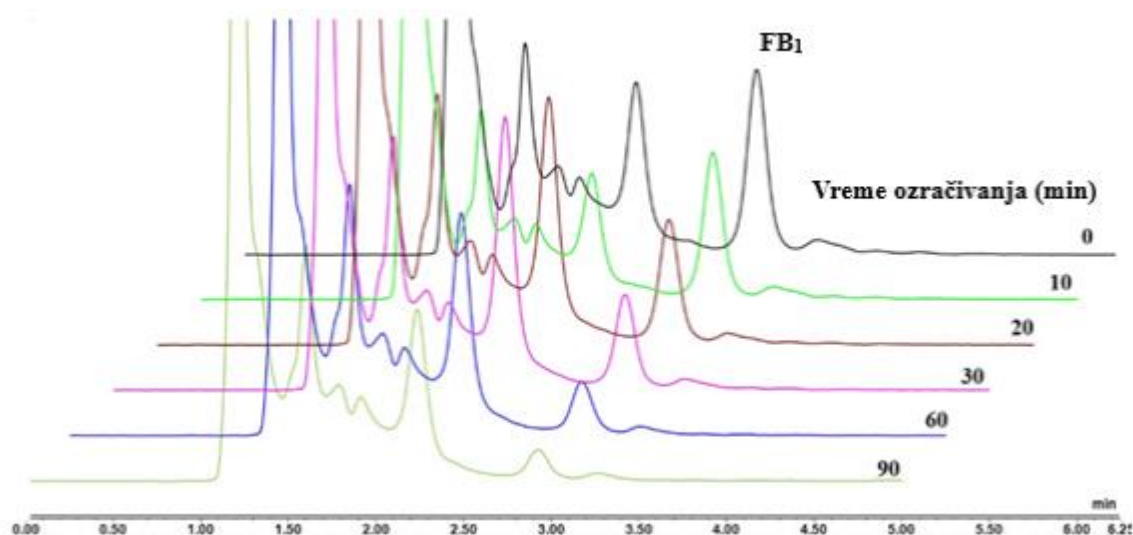
koncentracija od  $0,278 \text{ mmol/dm}^3$  rastvora  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obzirom da se ova koncentracija pokazala kao optimalna pri UV zračenju. Kako bismo simulirali prirodne uslove, pH-vrednost koja je korišćena pri ovom tretmanu je oko pH 8,0, koliko iznosi i pH prirodnih voda. Na slici 4.10 su prikazane kinetičke krive direktne fotolize  $\text{FB}_1$  (kriva 1), kao i indirektne fotolize (kriva 2) dobijene primenom SSZ. Kao što se može uočiti u prisustvu  $\text{H}_2\text{O}_2$  je niža efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  u poređenju sa direktnom fotolizom. Naime, direktnom fotolizom se za 180 min razgradi 74%  $\text{FB}_1$ , dok se uz dodatak  $\text{H}_2\text{O}_2$  razgradi samo 24% ovog fumonizina. Inhibitorski uticaj prisustva  $\text{H}_2\text{O}_2$  na efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  je bio neočekivan. Naime, pretpostavljeno je da će primenom SSZ/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana efikasnost razgradnja  $\text{FB}_1$  biti slična onoj pri primeni direktne fotolize jer SSZ ne sadrži pogodne talasne dužine za nastajanje  $\bullet\text{OH}$ -radikala kao u slučaju primene UV zračenja. Takođe je praćena promena pH tokom primene SSZ/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana. Nađeno je da ne dolazi do promene pH tokom razgradnje koji iznosi oko 8,2.



Slika 4.10. Efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  ( $1,39 \mu\text{mol/dm}^3$ ) pri prirodnom pH (8,2) primenom: 1) direktne fotolize uz SSZ; 2) SSZ/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,278 \text{ mmol/dm}^3$ .

#### 4.2.2. Indirektna fotoliza primenom $S_2O_8^{2-}$

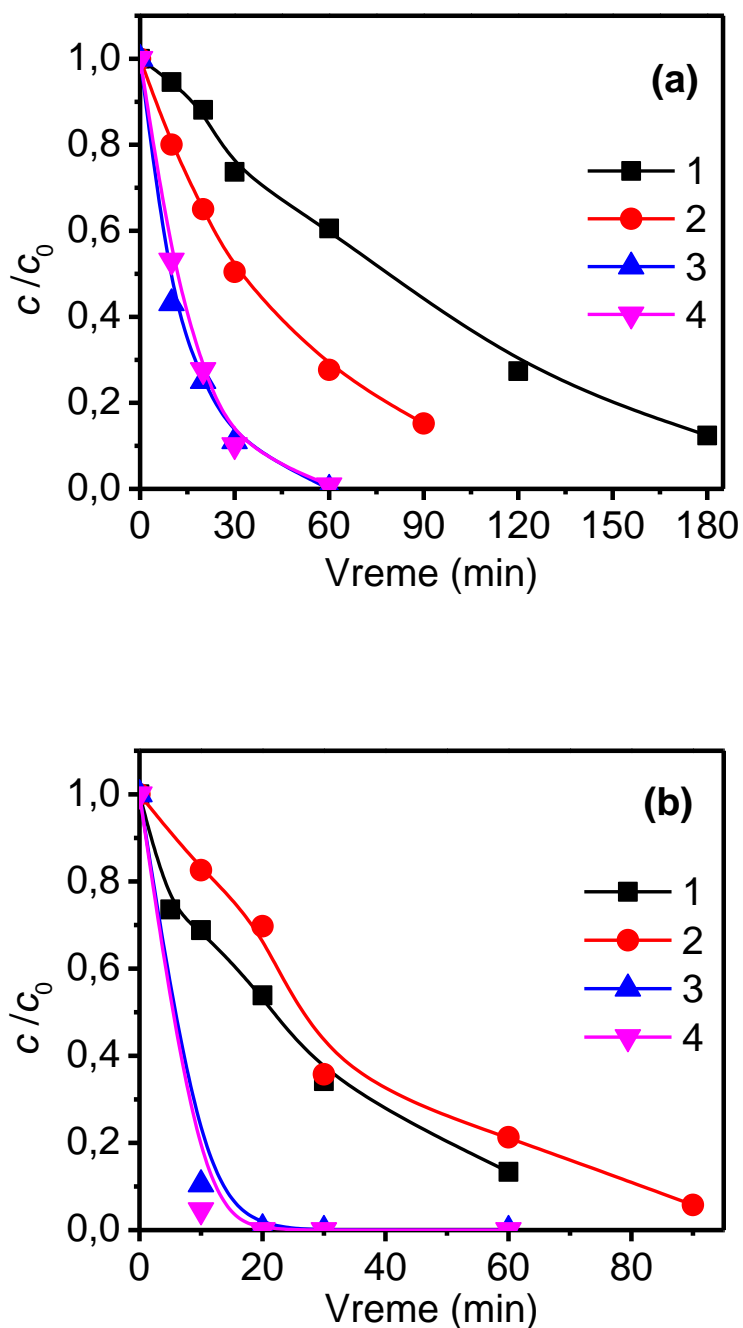
Uticao početne koncentracije  $S_2O_8^{2-}$  na efikasnost razgradnje  $FB_1$  ispitan je u istom koncentracionom opsegu kao i  $H_2O_2$ , tj. 0,070–0,280 mmol/dm<sup>3</sup>, što je 50–200 puta veća koncentracija  $S_2O_8^{2-}$  od koncentracije  $FB_1$ . Na slici 4.11 prikazani su hromatogrami dobijeni pri praćenju razgradnje  $FB_1$  primenom UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmana. Kao što se može videti, pri početnom pH 8,0 i dodatku najniže ispitivane koncentracije  $S_2O_8^{2-}$  tokom 90 min ozračivanja UV zračenjem dolazi do značajnog smanjenja visine pika  $FB_1$ , mada ni nakon 90 min ozračivanja  $FB_1$  nije u potpunosti uklonjen iz reakcione smeše.



Slika 4.11. Hromatogrami razgradnje  $FB_1$  (1,39  $\mu\text{mol/dm}^3$ ) primenom UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmana pri pH 8,0.  $c(S_2O_8^{2-}) = 0,070 \text{ mmol/dm}^3$

Pored uticaja početne koncentracije  $S_2O_8^{2-}$ , ispitan je i uticaj početne pH-vrednosti na efikasnost razgradnje fumonizina i to pri pH 8,0 (slika 4.12a) i 4,0 (slika 4.12b). Tokom UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmana dolazi do malog smanjenja pH (oko 0,5 pH-jedinica). Kao što se sa slike 4.11a može videti, prisustvo  $S_2O_8^{2-}$  u ispitivanom opsegu koncentracija povećava efikasnost razgradnje  $FB_1$  u poređenju sa direktnom fotolizom pri pH 8,0. Naime, brzina razgradnje se povećava sa porastom koncentracije  $S_2O_8^{2-}$  do 0,140 mmol/dm<sup>3</sup>, da bi pri daljem povećanju praktično ostala ista (slika 4.12a, krive 3 i 4, tabela 4.4). Tako, za 60

min ozračivanja razgradi se 73%  $FB_1$  primenom  $0,070 \text{ mmol/dm}^3 S_2O_8^{2-}$ , odnosno 100% primenom  $0,140$  i  $0,280 \text{ mmol/dm}^3 S_2O_8^{2-}$ , dok se direktnom fotolizom razgradi samo 40%.



Slika 4.12. Uticaj početne koncentracije  $S_2O_8^{2-}$  ( $\text{mmol/dm}^3$ ) na efikasnost razgradnje  $FB_1$  ( $1,39 \mu\text{mol/dm}^3$ ) primenom UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmana pri (a) pH 8,0 i (b) pH 4,0: 1) 0; 2) 0,070; 3) 0,140; 4) 0,280.

Pri ispitivanju uticaja početne koncentracije  $S_2O_8^{2-}$  na efikasnost razgradnje  $FB_1$  pri pH 4,0 nađeno je da je on nešto drugačiji (slika 4.12b, tabela 4.4). Naime, pri 0,070 mmol/dm<sup>3</sup>  $S_2O_8^{2-}$  brzina razgradnje  $FB_1$  je nešto niža nego primenom direktne fotolize (slika 4.12b, krive 1 i 2), tj. ukloni se 15% manje  $FB_1$  za prvih 20 min ozračivanja. Međutim, sa porastom početne koncentracije  $S_2O_8^{2-}$  (slika 4.12b, krive 3 i 4) efikasnost uklanjanja  $FB_1$  značajno raste i ukloni se praktično 100%  $FB_1$  za prvih 20 min ozračivanja. Ovakav uticaj početne koncentracije  $S_2O_8^{2-}$  na efikasnost uklanjanja  $FB_1$  pri obe pH-vrednosti je verovatno posledica njegove fotolize, pri čemu nastaju dva aktivna  $SO_4^{\bullet-}$ -radikala (reakcija 2.5). Sa povećanjem koncentracije  $S_2O_8^{2-}$  generiše se i veći broj  $SO_4^{\bullet-}$ -radikala koji povećavaju efikasnost razgradnje  $FB_1$  (slika 4.12, krive 2–4). Međutim, pri višim koncentracijama  $S_2O_8^{2-}$  (0,140 i 0,280 mmol/dm<sup>3</sup>) brzina razgradnje  $FB_1$  je praktično ista što je verovatno posledica eliminacije  $SO_4^{\bullet-}$  kroz “samo-hvatanje”  $SO_4^{\bullet-}$  (reakcija 4.2) i “hvatanja” pomoću  $S_2O_8^{2-}$  (reakcija 4.3, Wu i dr., 2016).



Isto tako, početna pH-vrednost ima značajan uticaj na efikasnost razgradnje  $FB_1$  primenom UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmana. Naime, pri pH 8,0 efikasnost razgradnje pri višim početnim koncentracijama  $S_2O_8^{2-}$  je znatno manja nego pri pH 4,0 (slika 4.12, tabela 4.4) što je verovatno posledica konverzije  $S_2O_8^{2-}$  u  $\bullet OH$ -radikale pomoću hidroksilnih jona (reakcija 2.7). Naime, kao što je već napomenuto oksidacioni potencijal  $\bullet OH$ -radikala je 2,7 V u kiselom i samo 1,8 V u alkalnom rastvoru, što smanjuje efikasnost razgradnje (Chen i dr., 2010).



Tabela 4.4. Uticaj početne koncentracije  $S_2O_8^{2-}$  na prividnu konstantu brzine razgradnje  $FB_1$  ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) primenom UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmana pri početnom pH 8,0 i 4,0

pH	Koncentracija $S_2O_8^{2-}$ (mmol/dm <sup>3</sup> )	$k'$ (min <sup>-1</sup> )	$r^a$
8,0	0	0,008 <sup>b</sup>	0,985
	0,070	0,022 <sup>c</sup>	0,999
	0,140	0,071 <sup>c</sup>	0,996
	0,280	0,075 <sup>c</sup>	0,999
4,0	0	0,030 <sup>b</sup>	0,999
	0,070	0,018 <sup>d</sup>	0,999
	0,140	0,392 <sup>d</sup>	0,972
	0,280	0,499 <sup>d</sup>	0,976

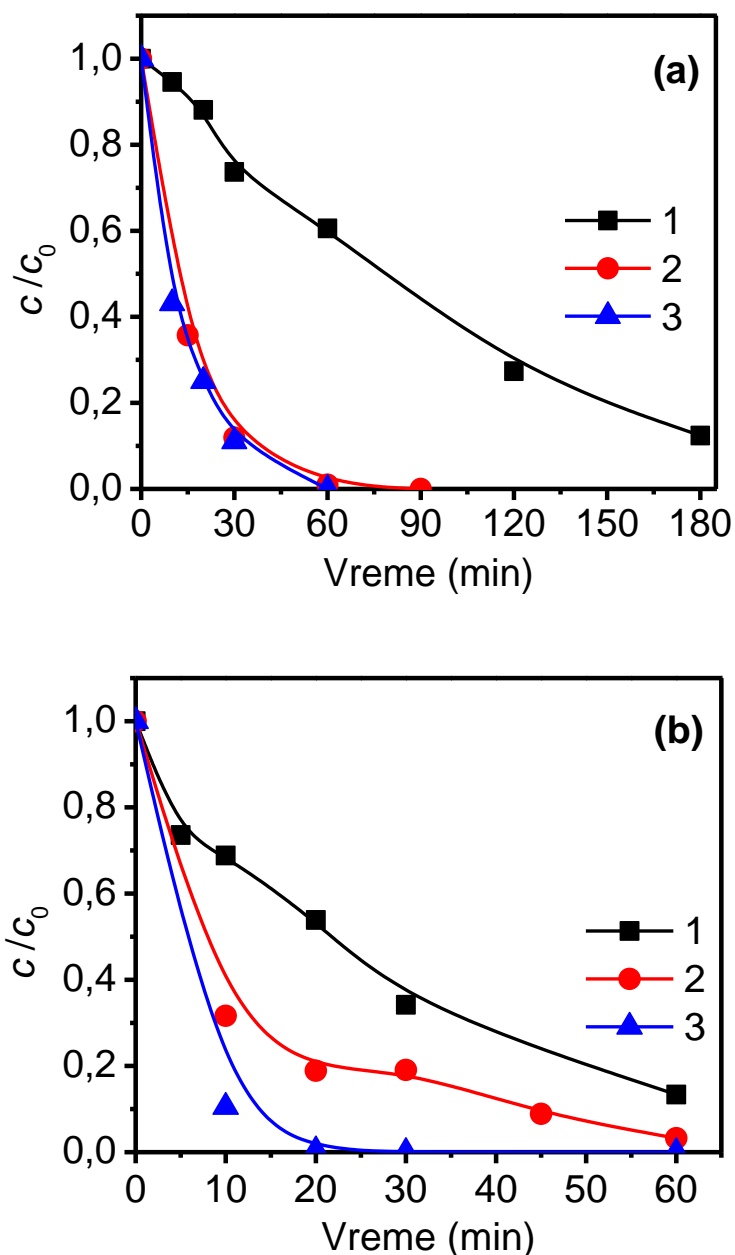
<sup>a</sup>Linearni regresioni koeficijent.

<sup>b</sup>Prividna konstanta brzine razgradnje izračunata za prvih 60 min ozračivanja.

<sup>c</sup>Prividna konstanta brzine razgradnje izračunata za prvih 30 min ozračivanja.

<sup>d</sup>Prividna konstanta brzine razgradnje izračunata za prvih 20 min ozračivanja.

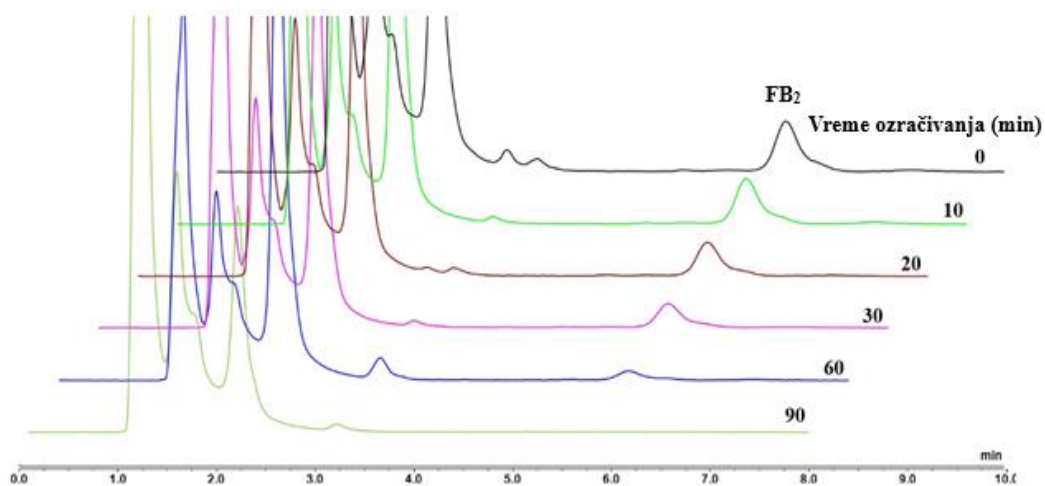
Na slici 4.13 upoređena je efikasnost razgradnje  $FB_1$  primenom sva tri tretmana (direktna fotoliza primenom UV zračenja, UV/ $H_2O_2$  i UV/ $S_2O_8^{2-}$ ) pri pH 8,0 i pH 4,0 i pri optimalnim koncentracijama  $H_2O_2$ , odnosno  $S_2O_8^{2-}$ . Kao što se može, videti prisustvo  $H_2O_2$ , odnosno  $S_2O_8^{2-}$  značajno povećava efikasnost razgradnje  $FB_1$  u odnosu na direktnu fotolizu. Pri pH 8,0 razlika u efikasnosti UV/ $H_2O_2$  i UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmana je zanemarljivo mala (slika 4.13a, krive 2 i 3). Najveća efikasnost je postignuta primenom UV/ $S_2O_8^{2-}$  pri pH 4,0, gde je već nakon 20 min ozračivanja  $FB_1$  potpuno razgrađen (slika 4.13b, kriva 3). Veća efikasnost UV/ $S_2O_8^{2-}$  u poređenju sa UV/ $H_2O_2$  tretmanom pri pH 4,0 može biti objašnjena na dva načina:  $S_2O_8^{2-}$  se brže aktivira od  $H_2O_2$ , a i polu-život  $SO_4^{\bullet-}$  je duži od  $\bullet OH$ , što može biti razlog efikasnije razgradnje pri UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmanu (Wu i dr., 2016). Obzirom da je  $SO_4^{\bullet-}$  radikal elektrofilni agens, u reakcijama sa elektron-donorskim grupama brzina reakcije će se povećavati (Tsitonaki i dr., 2010). U strukturi molekula  $FB_1$  se nalazi veliki broj elektron-donorskih grupa, sa kojima ovaj  $SO_4^{\bullet-}$  reaguje, što može imati za posledicu veću brzinu reakcije.



Slika 4.13. Efikasnost razgradnje  $FB_1$  ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) primenom različitih tretmana pri a) pH 8,0 i b) pH 4,0: 1) UV; 2) UV/ $H_2O_2$  (a)  $0,278 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ , (b)  $0,143 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ; 3) UV/ $S_2O_8^{2-}$  ( $0,140 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ).

Obzirom da nema značajne razlike u brzini razgradnje  $FB_1$  pri dodatku  $0,140$  i  $0,280 \text{ mmol}/\text{dm}^3$   $S_2O_8^{2-}$  pri početnom pH 8,0 (slika 4.12a), kao optimalna koncentracija pri kojoj su vršena dalja istraživanja odabrana je  $0,140 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ . Na slici 4.14 prikazani su hromatogrami  $FB_2$  snimljeni tokom UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmana u trajanju od 90 min ozračivanja.

Kao što se može videti, FB<sub>2</sub> se uspešno uklanja primenom ovog tretmana, pri čemu je početna koncentracija S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> iznosila 0,140 mmol/dm<sup>3</sup>.

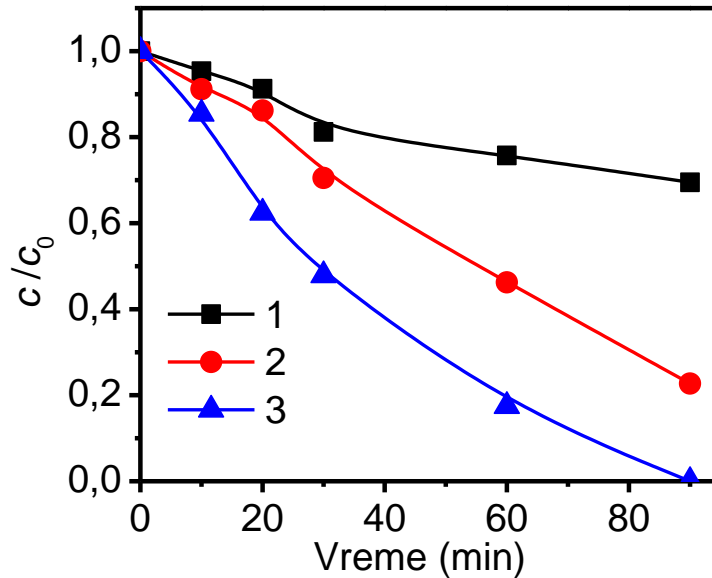


Slika 4.14. Hromatogrami razgradnje FB<sub>2</sub> (0,687 μmol/dm<sup>3</sup>) primenom UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana pri pH 8,0. c(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) = 0,140 mmol/dm<sup>3</sup>.

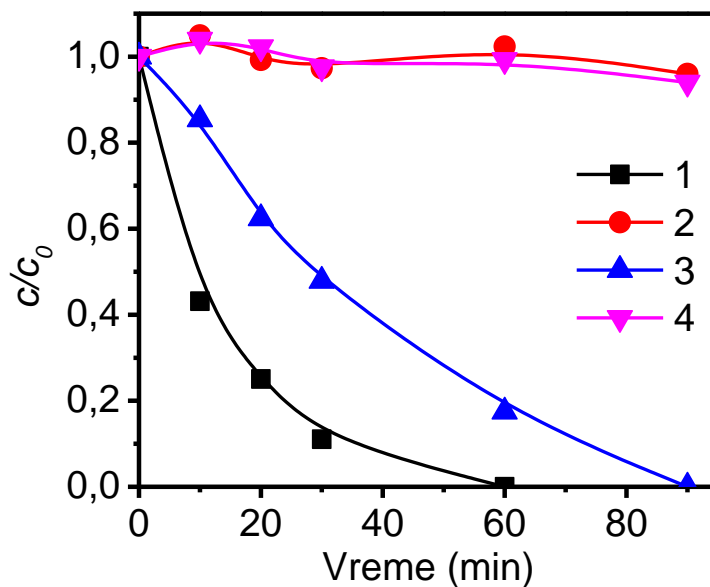
Efikasnost UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana na razgradnju FB<sub>2</sub> prikazana je na slici 4.15, kriva 3. Tokom UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana dolazi do velike promene početne pH-vrednosti, tj. pH se smanji za oko 4 pH-jedinice. Kao što se može videti, potpuna razgradnja FB<sub>2</sub> je postignuta nakon 90 min ozračivanja dok se primenom direktne fotolize za isto vreme razgradi samo 30% FB<sub>2</sub> (slika 4.15, kriva 1), a primenom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana 78% FB<sub>2</sub> (slika 4.15, kriva 2). Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretman pokazao kao najefikasniji pri razgradnji FB<sub>2</sub>. Ovde svakako treba imati u vidu da se tokom razgradnje FB<sub>2</sub> pH-vrednost smanji sa 8,0 na 3,9 što povećava efikasnost razgradnje (slika 4.13, tabela 4.4).

Ispitan je sinergistički efekat FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub> na efikasnost UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana pri pH 8,0 (slika 4.16). Nađeno je da se brzine razgradnje oba fumonizina značajno smanje kada se nalaze u smeši (slika 4.16, krive 2 i 4) u odnosu na to kada se razgrađuju pojedinačno (slika 4.16, krive 1 i 3). Naime, nakon 90 min ozračivanja razgradi se samo oko 5% oba fumonizina, pri čemu krive imaju sličan oblik (slika 4.16, krive 2 i 4). U ovom slučaju početna koncentracija S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> je oko 70 puta veća od ukupne količine fumonizina, pri čemu je korišćen isti intenzitet zračenja, kao pri direktnoj fotolizi. Može se zaključiti da primenom UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana praktično ne dolazi do razgradnje fumonizina ako se nalaze

u smeši pri navedenim eksperimentalnim uslovima pri čemu se početna pH-vrednost tokom fotorazgradnje smanji za oko jednu pH-jedinicu.

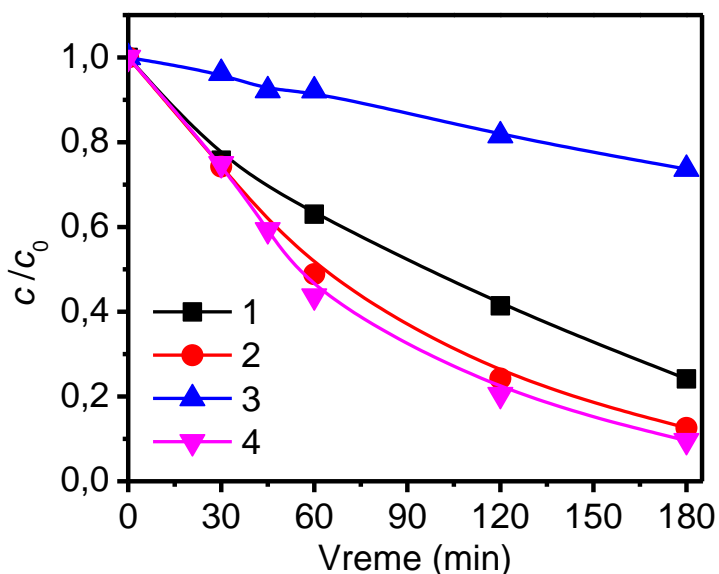


Slika 4.15. Efikasnost razgradnje  $FB_2$  ( $0,687 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) primenom različitih tretmana: 1) UV (pH 8,3); 2) UV/ $H_2O_2$  ( $0,278 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ , pH 8,0); 3) UV/ $S_2O_8^{2-}$  ( $0,140 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ , pH 8,1).



Slika 4.16. Efikasnost razgradnje smeše fumonizina  $FB_1$  i  $FB_2$  primenom UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmana pri pH 8,0: 1)  $FB_1$ ; 2)  $FB_1$  u prisustvu  $FB_2$ ; 3)  $FB_2$ ; 4)  $FB_2$  u prisustvu  $FB_1$ ;  $c(FB_1) = 1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ;  $c(FB_2) = 0,687 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ;  $c(S_2O_8^{2-}) = 0,140 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ .

Obzirom da se UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretman pokazao kao vrlo efikasan u razgradnji FB<sub>1</sub>, ispitana je i efikasnost SSZ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana uz dodatak optimalne koncentracije S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (0,140 mmol/dm<sup>3</sup>; slika 4.17, kriva 4). Da bi se procenila efikasnost ovih procesa, na slici 4.16 prikazana je kinetika razgradnje FB<sub>1</sub> procesom direktne fotolize (pH 8,0 i 4,0) primenom SSZ i indirektna fotolize (SSZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 8,2 i SSZ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, pH 4,1). Poređenjem dobijenih rezultata može se zaključiti da je efikasnost razgradnje veća pri pH 4,0, bilo da je u pitanju direktna ili indirektna fotoliza, pri čemu je efikasnost pri dodatku S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> nešto veća. Naime, tokom prvih 30 min zapažen je isti procenat razgradnje (oko 25%), a nakon 180 min ozračivanja razlika u efikasnosti je vrlo mala (3%). Naime, posle 180 min ozračivanja pri direktnoj fotolizi primenom SSZ i pri pH 4,0 razgradi se 88% FB<sub>1</sub>, a primenom SSZ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana 91% (slika 4.17, krive 2 i 4). U poređenju sa ostala tri tretmana, SSZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretman se pokazao kao najmanje efikasan (slika 4.17, kriva 3).



Slika 4.17. Uticaj različitih tretmana na efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> (1,39 μmol/dm<sup>3</sup>):  
 1) SSZ, pH 8,0; 2) SSZ, pH 4,0; 3) SSZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 0,278 mmol/dm<sup>3</sup>, pH 8,2;  
 4) SSZ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. c(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) = 0,140 mmol/dm<sup>3</sup>, pH 4,1.

Ukoliko se uporedi efikasnost UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana primenom UV i SSZ zračenja mogu se uočiti značajne razlike, tj. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmanom iz sistema se ukloni 98% FB<sub>1</sub> za 60 min ozračivanja pri pH 8,0 (slika 4.13, kriva 2), dok se primenom SSZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana ukloni samo 8% pri pH 8,2. Primenom UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana, potpuna razgradnja FB<sub>1</sub> se postiže za samo 20 min pri pH 4,0, dok primenom SSZ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> potpuno uklanjanje nije

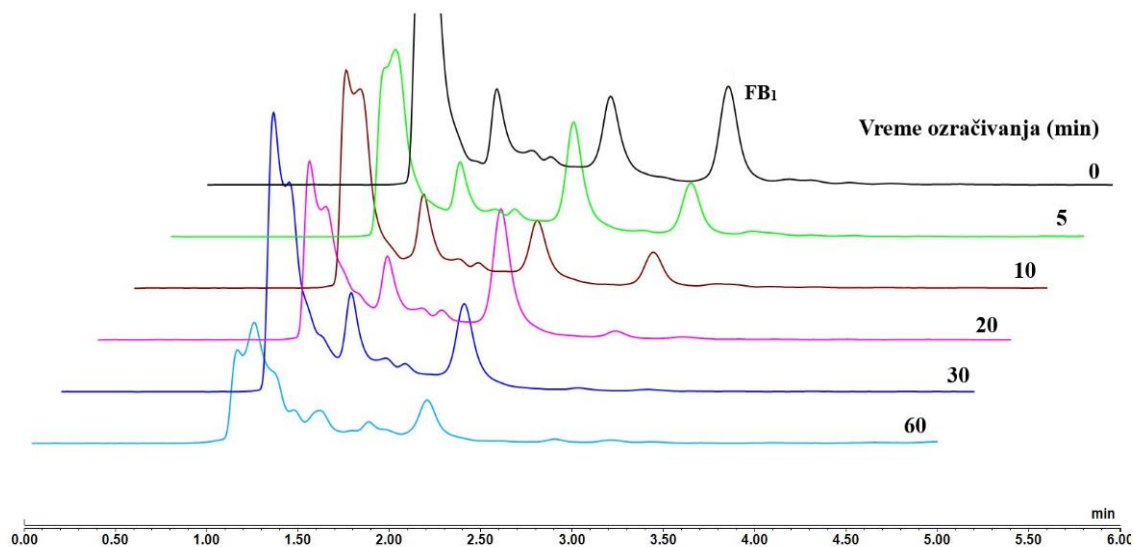
moguće ni nakon 180 min pri pH 4,1. Na osnovu svega navedenog, može se zaključiti da se UV zračenje pokazalo kao mnogo efikasnije u razgradnji FB<sub>1</sub> u odnosu na SSZ. Dobijeni rezultati su očekivani, s obzirom da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, odnosno S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ne podležu fotolizi u vidljivom delu spektra.

### 4.3. FOTOKATALIZA (Jevtić i dr., 2021)

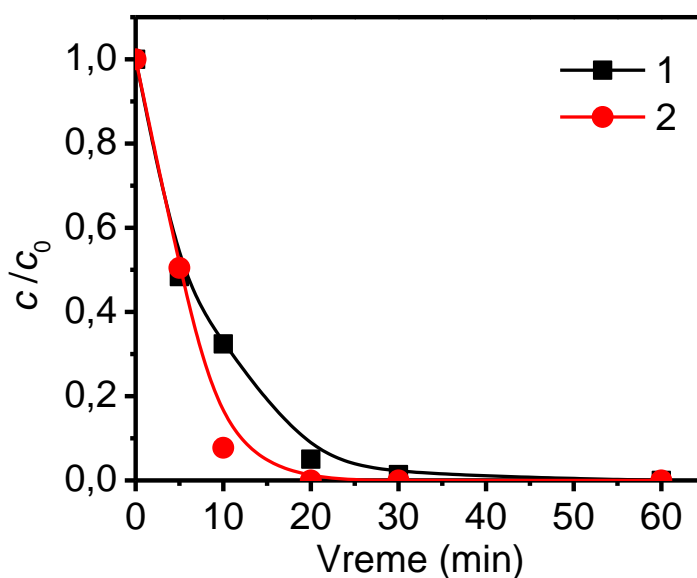
U cilju ispitivanja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje fumonizina, ispitana je mogućnost primene tri katalizatora: TiO<sub>2</sub> Degussa P25, TiO<sub>2</sub> Wackherr i ZnO. Međutim, nađeno je da se nakon 15 min sonifikovanja suspenzije u mraku FB<sub>1</sub> u potpunosti adsorbuje na površini TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (100%), dok je u slučaju primene ZnO adsorpcija nešto manje izražena (90%). Samo u slučaju primene TiO<sub>2</sub> Wackherr nije došlo do adsorpcije FB<sub>1</sub>. Različit stepen adsorpcije FB<sub>1</sub> na proučavanim nanomaterijalima je verovatno posledica razlike u njihovom hemijskom sastavu, veličini čestica, specifičnoj površini i specifičnoj veličini pora, pH izoelektrične tačke (pHpzc). Na slici 4.18 su prikazani hromatogrami fotokatalitičke razgradnje FB<sub>1</sub> tokom tretmana UV zračenjem vodene suspenzije FB<sub>1</sub> i TiO<sub>2</sub> Wackherr. Može se uočiti da se veličina pika brzo smanjuje, što govori o izuzetnoj efikasnosti ovog tretmana. Na slici 4.19, kriva 1 je prikazana odgovarajuća kinetička kriva. Obzirom da samo u slučaju TiO<sub>2</sub> Wackherr nije došlo do adsorpcije FB<sub>1</sub>, ispitana je mogućnost njegove primene i za razgradnju FB<sub>2</sub> i FB<sub>3</sub>. Međutim, utvrđeno je da dok se FB<sub>3</sub> vrlo efikasno razgrađuje (slika 4.18, kriva 2), FB<sub>2</sub> se pri prirodnom pH (8,3) u potpunosti adsorbuje na ovom nanomaterijalu verovatno zbog svoje strukture, pri čemu se pH-vrednost suspenzije smanji čak na 3,5 u periodu sonifikovanja. Krive prikazane na slici 4.19 bile su osnova za određivanje prividne pseudo-prvog reda konstante brzine fotokatalitičke razgradnje, pri čemu je  $k'$  za FB<sub>1</sub> iznosila 0,112 min<sup>-1</sup>, dok je za FB<sub>3</sub> iznosila 0,225 min<sup>-1</sup> ( $r = 0,96$ , izračunate za prvih 10 min ozračivanja).

U poređenju sa efikasnošću direktne fotolize, kao i UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmanima pri optimalnim uslovima, fotokatalitička razgradnja FB<sub>1</sub> je najefikasnija (slika 4.20). Naime, u toku prvih 30 min ozračivanja, direktnom fotolizom se razgradi 26% FB<sub>1</sub> (kriva 1), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 88% (kriva 2) i UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 89% (kriva 3), dok se pri fotokatalizi za isto vreme razgradnja odigra praktično u potpunosti (99%). Upoređujući efikasnost

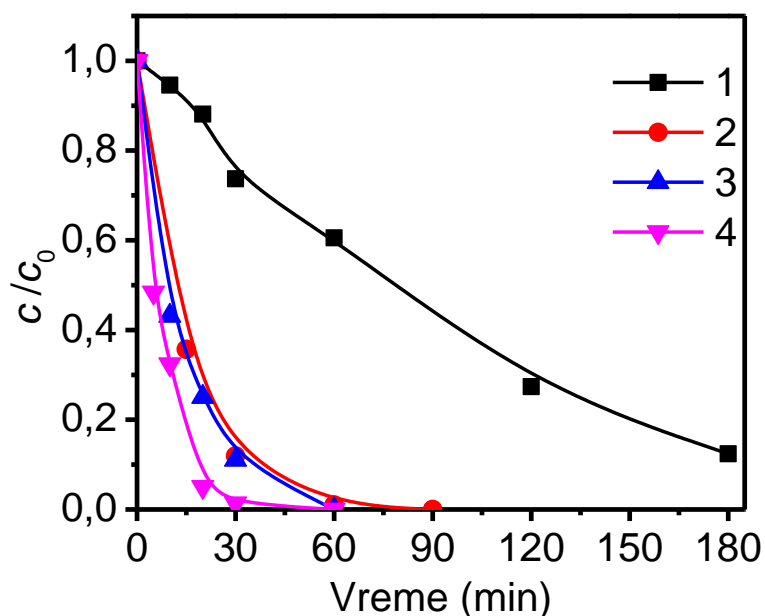
razgradnje  $\text{FB}_3$  primenom  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  Wackherr tretmana može se uočiti još veća prednost primene fotokatalize. Naime, nakon 10 min ozračivanja primenom  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana razgradi se samo 25%  $\text{FB}_3$  (slika 4.9, kriva 5), dok se primenom  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  Wackherr razgradi čak 92% (slika 4.19, kriva 2).



Slika 4.18. Hromatogrami fotokatalitičke razgradnje  $\text{FB}_1$  ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) primenom  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  Wackherr ( $1 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ) pri prirodnom pH (7,8).



4.19. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje fumonizina primenom  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  Wackherr ( $1 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ) pri prirodnom pH: 1)  $\text{FB}_1$  ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , pH 7,8); 2)  $\text{FB}_3$  ( $0,425 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ , pH 7,3).



Slika 4.20. Efikasnost fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje  $FB_1$  ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) pri prirodnom  $\text{pH} \sim 8$ : 1) UV; 2) UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,278 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); 3) UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $0,140 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ); 4) UV/ $\text{TiO}_2$  Wackherr ( $1 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ).

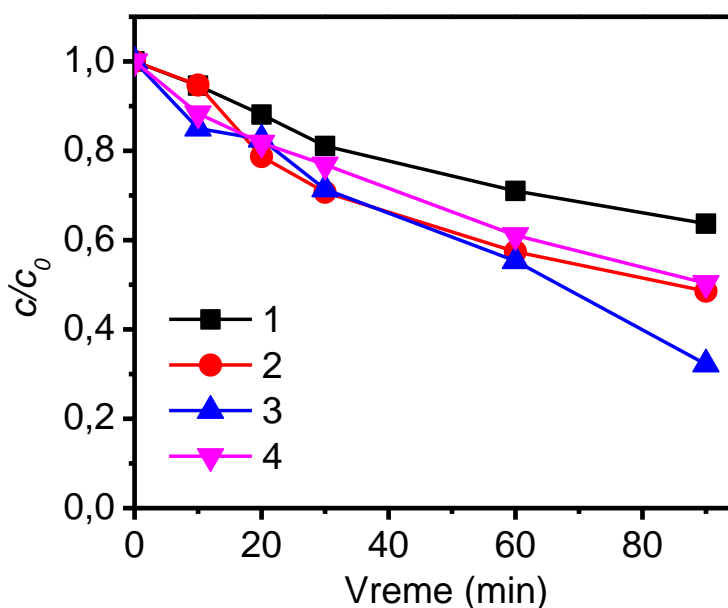
#### 4.4. UTICAJ MATRIKSA

Većina studija koja se bavi proučavanjem AOPs procesa, se zasniva na ispitivanju u čistoj vodi, dok se malo zna o uticaju sastava drugih tipova voda tokom ovih procesa (česemska voda, rečna voda ili reciklirana voda) (Rioja i dr., 2016). Mnogi neorganski joni, koji su najčešće prisutni u različitim vrstama voda, mogu uticati na efikasnost razgradnje zagađujućih materija (Chong i dr., 2010; Wang i dr., 2012). Tako na primer, karbonatni ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), hidrogen-karbonatni ( $\text{HCO}_3^-$ ), hidrogen-fosfatni ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) i dihidrogen-fosfatni ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) joni reaguju sa  $\cdot\text{OH}$ -radikalima, pri čemu smanjuju efikasnost razgradnje, dok nitritni ( $\text{NO}_2^-$ ) i nitratni ( $\text{NO}_3^-$ ) joni u vodi pod dejstvom svetlosti mogu da ubrzaju fotorazgradnju, stvarajući  $\cdot\text{OH}$ -radikale (Wang i dr., 2012).



#### 4.4.1. Uticaj matriksa različitih tipova voda

S obzirom na prisustvo velikog broja organskih materija i različitih jona u prirodnim vodama i njihov različit sastav, uporedili smo brzinu razgradnje  $FB_1$  u različitim vrstama voda (UČV, česmenskoj, dunavskoj i podzemnoj) primenom UV fotolize. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.21.

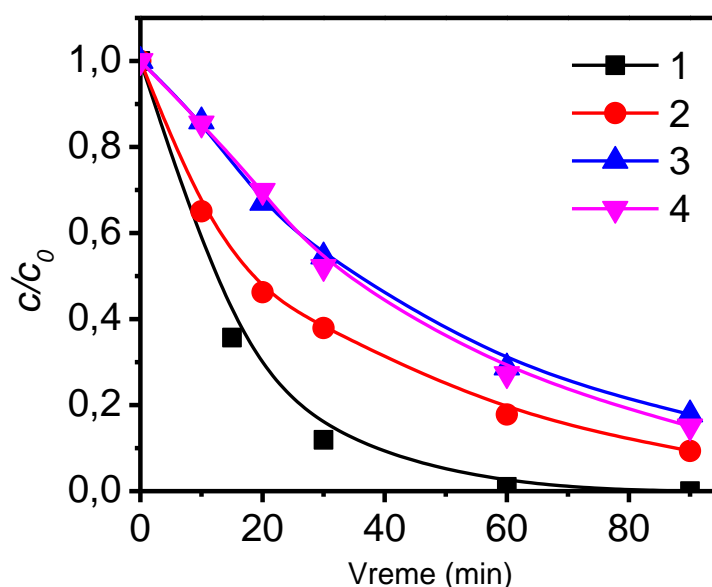


Slika 4.21. Efikasnost razgradnje  $FB_1$  ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) u različitim tipovima voda primenom UV zračenja pri prirodnom pH: 1) UČV (pH 8,2); 2) česmenska voda (pH 8,2); 3) dunavska voda (pH 8,4); 4) podzemna voda (pH 8,2).

Kao što se može videti efikasnost razgradnje direktnom fotolizom se povećava kada se razgradnja  $FB_1$  vrši u česmenskoj (kriva 2), dunavskoj (kriva 3) i podzemnoj (kriva 4) vodi u odnosu na UČV. Naime, efikasnost razgradnje tokom prvih 30 min ozračivanja približno je ista kod sva četiri tipa voda. Međutim, nakon 90 min ozračivanja, efikasnosti uklanjanja  $FB_1$  se značajnije razlikuju, pri čemu je efikasnost razgradnje  $FB_1$  najveća u dunavskoj vodi (slika 4.21, kriva 3; 68%), što je skoro dva puta više u odnosu na UČV (slika 4.21, kriva 1; 36%). Efikasnost razgradnje u česmenskoj i podzemnoj vodi je skoro ista i iznosi 52, odnosno 50% (slika 4.21, krive 2 i 4). Početna pH-vrednost se kretala od 8,2–8,4 i praćena je tokom fotorazgradnje. Nađeno je da dolazi do povećanja

pH-vrednosti za 0,5–1 pH-jedinice, pri čemu je najveća promena uočena kod dunavske vode, kod koje je istovremeno zabeležena i najveća efikasnost razgradnje. Ovo je verovatno posledica nastajanja intermedijera koji povećavaju pH. Kod UČV pH se menja samo za oko 0,2 pH-jedinice.

Obzirom da se efikasnost direktne fotolize povećava dodatkom  $\text{H}_2\text{O}_2$  i  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , bilo je interesantno ispitati njihovu efikasnost za razgradnju fumonizina u matriksima različitog sastava. U različite tipove vode, nakon dodatka  $\text{FB}_1$  ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) dodat je i  $\text{H}_2\text{O}_2$ , čija je koncentracija iznosila  $0,278 \text{ mmol}/\text{dm}^3$  (slika 4.22).



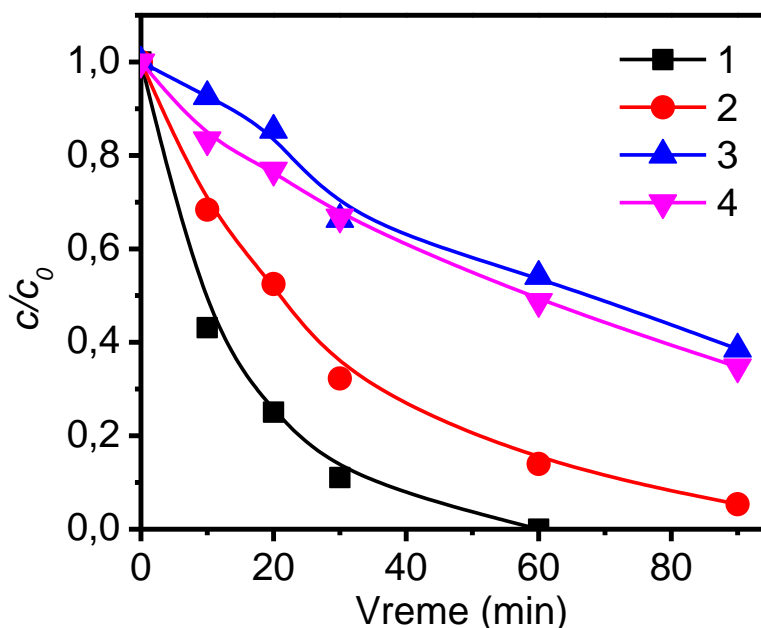
Slika 4.22. Efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) u različitim tipovima voda primenom  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana pri prirodnom pH: 1) UČV (pH 8,0); 2) česmenska voda (pH 8,3); 3) dunavska voda (pH 8,2); 4) podzemna voda (pH 8,6).  
 $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,278 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ .

Poznato je da se u prirodnim vodama nalaze različite neorganske i organske supstance koje obično smanjuju efikasnost oksidacije ciljne zagađujuće materije trošeci $\cdot\text{OH}$ -radikale nastale prilikom  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana, te je očekivano da je i brzina razgradnje zagađujućih materija manja (Crittenden i dr., 1999). U skladu sa ovim, nađeno je da se razgradnja  $\text{FB}_1$  najbrže odvija u UČV (slika 4.22, kriva 1). Naime, u prvih 10 min tretmana, brzina razgradnje u česmenjskoj vodi i UČV je gotovo ista i nakon tog vremena efikasnosti počinju da se razlikuju u maloj meri pri čemu je procenat razgradnje nakon 90 min ozračivanja 100% u UČV i 91% u česmenjskoj vodi (slika 4.22, krive 1 i 2). Za razliku od ove dve vrste voda, u dunavskoj i podzemnoj vodi uočena je nešto manja efikasnost

razgradnje  $\text{FB}_1$  i u početnom periodu, sa gotovo istim oblikom kinetičke krive. Nađeno je da je nakon 90 min ozračivanja efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  u dunavskoj vodi 82%, dok je u podzemnoj vodi 85% (slika 4.22, krive 3 i 4). Početna pH-vrednost u sve četiri vrste voda se kretala između 8,0 i 8,6, pri čemu je najveća pH-vrednost zabeležena kod podzemne vode (8,6). Tokom razgradnje praćena je promena pH i nađeno je da se pH-vrednost u česmenjskoj vodi povećala za jednu pH-jedinicu, dok se kod prirodnih voda povećava za 0,6–0,8 pH-jedinica. Kod UČV pH-vrednost raste do 8,5 tokom prvih 30 min, a zatim se smanjuje i nakon 90 min iznosi 7,8 što je verovatno posledica nastajanja/nestajanja određenih intermedijera razgradnje.

Efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  u različitim tipovima voda ispitana je i primenom  $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  tretmana, pri čemu je koncentracija  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  iznosila 0,140 mmol/dm<sup>3</sup>. Na osnovu prikazanih rezultata na slici 4.23 može se videti da jedino u UČV dolazi do potpune razgradnje  $\text{FB}_1$  nakon 60 min ozračivanja (slika 4.23, kriva 1), dok kod ostalih voda ta razgradnja nije potpuna ni nakon 90 min. Veća efikasnost uklanjanja uočena je u česmenjskoj vodi (slika 4.23, kriva 2; 95%) tokom 90 min ozračivanja u odnosu na prirodne vode. U dunavskoj i podzemnoj vodi nakon 30 min ozračivanja, stepen razgrađenog  $\text{FB}_1$  je 33% (slika 4.23, krive 3 i 4), dok se nakon 90 min ozračivanja taj procenat neznatno razlikuje. Naime, nakon završenog tretmana procenat razgradnje  $\text{FB}_1$  u dunavskoj vodi iznosi 61%, a u podzemnoj 65%. Kao i kod  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  i kod  $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  tretmana u ispitivanim vodama je uočeno da su kinetičke krive za dunavsku i podzemnu vodu sličnog oblika. Početne pH-vrednosti su se kretale u opsegu od 8,0–8,2. Tokom fotorazgradnje u svim ispitivanim tipovima voda, osim u UČV, dolazi do povećanja pH tokom tretmana za 0,6–1 pH-jedinice, dok se u UČV smanji za 0,6 pH-jedinica. Imajući u vidu da je pri nižoj vrednosti pH efikasnost razgradnje veća (slika 4.7, tabela 4.2), ova razlika u pH-vrednosti nastala tokom tretmana verovatno, pored matriksa, utiče na veću brzinu razgradnje  $\text{FB}_1$  u UČV.

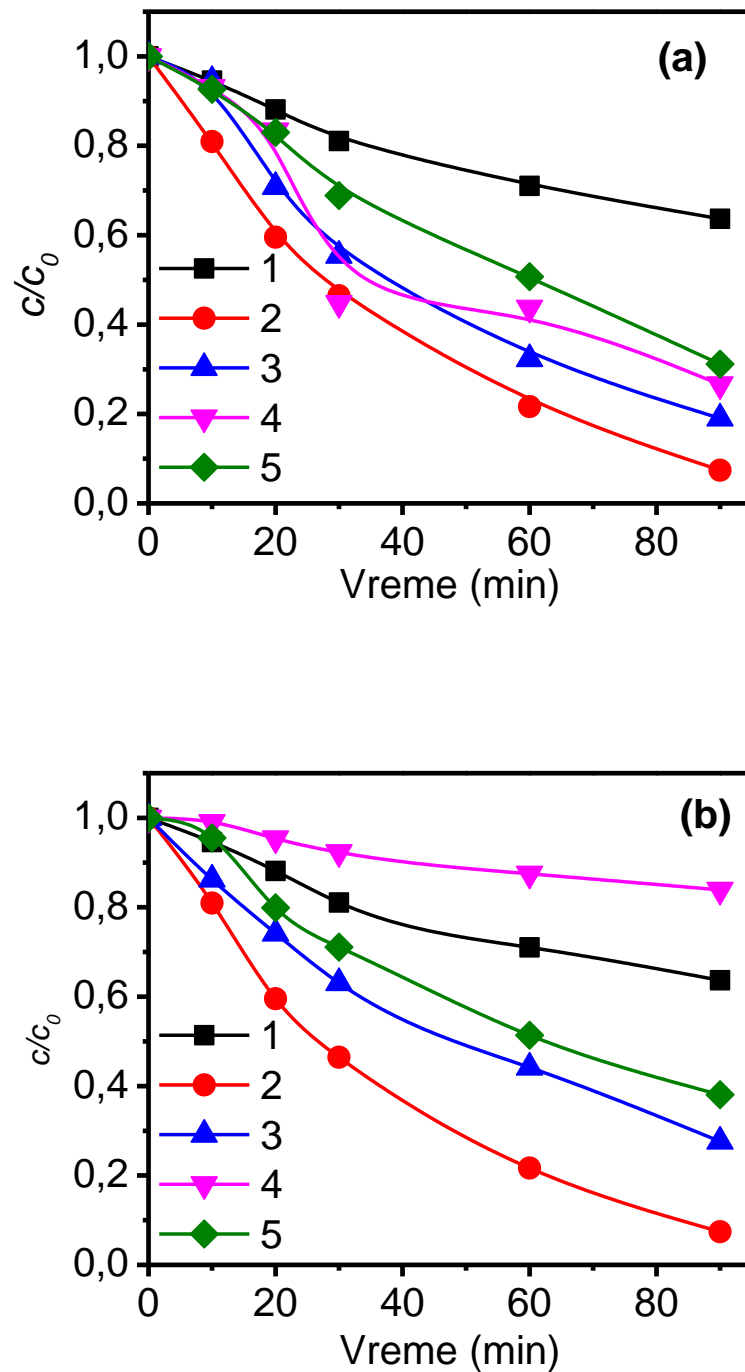
Nakon ispitivanja brzine razgradnje  $\text{FB}_1$  u različitim tipovima voda, ispitan je i uticaj pojedinih neorganskih jona i huminske kiseline na efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  direktnom i indirektnom fotolizom.



Slika 4.23. Efikasnost razgradnje  $FB_1$  ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) u različitim tipovima voda primenom  $UV/S_2O_8^{2-}$  tretmana pri  $pH \sim 8$ : 1) UČV; 2) česmenska voda; 3) dunavska voda; 4) podzemna voda.  $c(S_2O_8^{2-}) = 0,140 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ .

#### 4.4.2. Uticaj katjona

Budući da je sadržaj jona kalcijuma i magnezijuma najviši u odnosu na ostale prisutne katjone u ispitivanim vodama, ispitan je uticaj ovih katjona na efikasnost fotorazgradnje  $FB_1$  dodavanjem njihovih hloridnih soli,  $MgCl_2$  i  $CaCl_2$  (slika 4.24a, krive 3 i 4), pri čemu je masena koncentracija  $Mg^{2+}$ -jona iznosila  $20,30 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , a  $Ca^{2+}$ -jona  $70,49 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Da bismo eliminisali uticaj hlorida na efikasnost fotorazgradnje prikazana je i kinetička kriva dobijena u prisustvu  $NaCl$  (kriva 2), pri čemu je koncentracija hlorida ista kao u slučaju prisustva  $MgCl_2$ , dok je u slučaju prisustva  $CaCl_2$  koncentracija hlorida dva puta veća. Nađeno je da je pri dodatku  $NaCl$  za 90 min ozračivanja razgrađeno oko 93%  $FB_1$  (slika 4.24a, kriva 2), što je oko dva i po puta više u odnosu na razgradnju u UČV (slika 4.24a, kriva 1). Nešto manja efikasnost u odnosu na  $NaCl$  primećena je pri dodatku  $MgCl_2$  i iznosi 81% (slika 4.24a, kriva 3), dok se 73%  $FB_1$  razgradi uz dodatak  $CaCl_2$  (slika 4.24a, kriva 4), što je oko dva puta više u odnosu na efikasnost razgradnje u UČV (slika 4.24a, kriva 1).



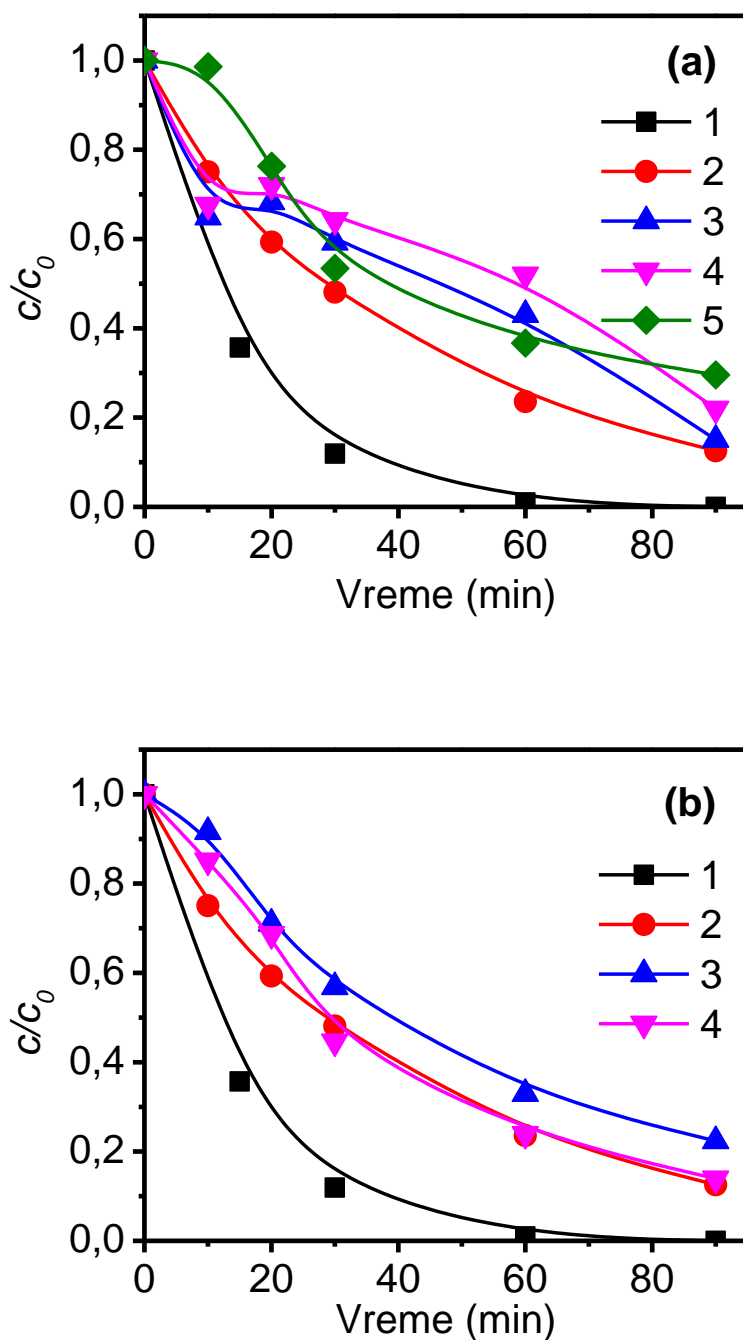
Slika 4.24. Uticaj različitih jona i huminskih kiselina na efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> (1,39  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ), primenom UV zračenja pri prirodnom pH: (a) 1) UČV (pH 8,0); 2) NaCl (pH 8,2); 3) MgCl<sub>2</sub> (pH 7,6); 4) CaCl<sub>2</sub> (pH 8,2); 5) huminska kiselina (pH 8,3); (b) 1) UČV (pH 8,0); 2) NaCl (pH 8,2); 3) NaNO<sub>3</sub> (pH 8,5); 4) NaHCO<sub>3</sub> (pH 9,0); 5) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 7,7).

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da uticaj ispitivanih jedinjenja na efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> prati sledeći redosled: NaCl > MgCl<sub>2</sub> > CaCl<sub>2</sub>. Ovo ukazuje da je pozitivan uticaj hlorida na efikasnost razgradnje dominantan. Manja efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> u prisustvu Mg<sup>2+</sup>-, a posebno Ca<sup>2+</sup>-jona je verovatno posledica građenja kompleksa navedenih jona sa FB<sub>1</sub>. Naime, karboksilne grupe FB<sub>1</sub> pri neutralnim uslovima imaju afinitet da grade komplekse sa metalnim jonima (Masayoshi, 2016), što može dovesti do smanjenja brzine razgradnje FB<sub>1</sub>. Izrazitiji inhibitorski uticaj Ca<sup>2+</sup>-jona je verovatno posledica građenja stabilnijeg kompleksa sa FB<sub>1</sub>.

Početna prirodna pH-vrednost u prisustvu NaCl i CaCl<sub>2</sub> je bila 8,2 i tokom ozračivanja se smanjila na 7,6. Nešto niža početna pH-vrednost je izmerena u prisustvu MgCl<sub>2</sub> (7,6) koja se tokom razgradnje povećala za oko 0,4 pH-jedinice, da bi nakon 90 min ozračivanja pH-vrednost opet iznosila kao na početku, tj. 7,6.

Upoređujući uticaj matriksa ispitivanih tipova voda (slika 4.21) sa uticajem katjona (slika 4.24a) na efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> može se uočiti isti trend mada je kod ispitivanih tipova voda manje izražen, što je verovatno posledica prisustva i drugih komponenti koje imaju inhibirajući uticaj.

Obzirom da se UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretman pokazao kao vrlo efikasan u razgradnji fumonizina, ispitan je uticaj katjona na efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> i primenom ovog tretmana (slika 4.25a). I u ovom slučaju je ispitan uticaj MgCl<sub>2</sub> i CaCl<sub>2</sub> (slika 4.25a, krive 3 i 4) na efikasnost UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana. Kao što se može videti, obe soli imaju inhibitorski uticaj jer je efikasnost razgradnje manja u odnosu na razgradnju FB<sub>1</sub> u UČV (slika 4.25a, kriva 1). Interesantno je uočiti da krive 3 i 4 imaju sličan oblik, pri čemu se u prisustvu MgCl<sub>2</sub> razgradi 85%, a u prisustvu CaCl<sub>2</sub> 75% FB<sub>1</sub> za 90 min ozračivanja dok se za isto vreme FB<sub>1</sub> u potpunosti ukloni iz reakcione smeše u UČV. Na istoj slici prikazana je i efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> u prisustvu NaCl (slika 4.25a, kriva 2). Kao što se može videti i hlorid pokazuje inhibitorski uticaj, ali je on manje izražen u odnosu na reakcionu smešu koja sadrži i Mg<sup>2+</sup>-, a posebno Ca<sup>2+</sup>-jone. Naime, u prisustvu NaCl nakon 90 min ozračivanja se razgradi oko 88% FB<sub>1</sub>. Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da joni Mg<sup>2+</sup> i Ca<sup>2+</sup> i u direktnoj i indirektnoj fotolizi FB<sub>1</sub> pokazuju inhibitorski uticaj. Dodatkom ovih katjona nije primećena značajna promena pH-vrednosti tokom razgradnje FB<sub>1</sub>. pH-vrednost reakcione smeše u prisustvu NaCl tokom ozračivanja se smanjila za 0,3 pH-jedinice, dok u prisustvu MgCl<sub>2</sub> i CaCl<sub>2</sub> praktično nema promene pH tokom tretmana.



Slika 4.25. Uticaj različitih neorganskih jona i huminske kiseline na efikasnost razgradnje  $FB_1$  ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) primenom UV/ $H_2O_2$  tretmana pri prirodnom pH: (a) 1) UČV (pH 8,0); 2) NaCl (pH 8,2); 3)  $MgCl_2$  (pH 7,6); 4)  $CaCl_2$  (pH 8,2); 5) huminska kiselina (pH 7,6); (b) 1) UČV (pH 8,0); 2) NaCl (pH 8,2); 3)  $NaNO_3$  (pH 8,2); 4)  $Na_2SO_4$  (pH 7,5).  $c(H_2O_2) = 0,278 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ .

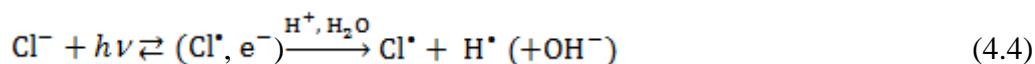
Upoređujući uticaj matriksa ispitivanih tipova voda (slika 4.22) sa uticajem katjona (slika 4.25a) na efikasnost razgradnje  $FB_1$  može se uočiti isti trend, tj. smanjenje brzine razgradnje, mada je kod ispitivanih tipova voda manje izražen što je verovatno posledica prisustva i drugih komponenti matriksa.

### 4.4.3. Uticaj anjona

Imajući u vidu da se različiti anjoni mogu naći u vodenoj sredini, ispitan je uticaj nekih od anjona koji se nalaze u najvećim koncentracijama u različitim tipovima voda. Hloridni ( $Cl^-$ ),  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  i  $NO_3^-$  -joni su dodavani u UČV u količini koja odgovara njihovoj najvećoj koncentraciji u ispitivanim tipovima voda (tabela 3.1).

#### 4.4.3.1. Uticaj hloridnih jona

Halogenidi, među kojima i hlorid, su veoma zastupljeni u prirodnim vodama. Koncentracija halogenida je važan faktor u tretmanu voda jer mogu različito da utiču na brzinu razgradnje zagađujućih materija (Yang i Pignatello, 2017). Direktna i indirektna odnosno fotosenzitivizovana fotoliza mogu biti primenjene za nastajanje atoma halogena u vodenoj sredini (Pinto i dr., 2018). Pošto su  $Cl^-$ -joni vrlo stabilni, direktnom fotolizom  $Cl^-$ -jona mogu nastati reaktivne oksidativne vrste kao što su  $Cl^\bullet$  i  $Cl_2^{\bullet-}$  ali je za to neophodna primena zračenja vrlo kratkih talasnih dužina (~190 nm, reakcija 4.4) (Jortner i dr., 1964; Yang i Pignatello, 2017).  $Cl^\bullet$ -radikal može delovati kao efikasan oksidans u tretmanu zagađujućih materija. Vrednost redoks potencijala  $Cl^\bullet/Cl^-$  sistema iznosi 2,43 V i malo je niža od vrednosti redoks potencijala  $\bullet OH/OH^-$  (Zhang i dr., 2018), ali je  $Cl^\bullet$ -radikal selektivniji oksidans od  $\bullet OH$ -radikala (Pinto i dr., 2018).  $Cl^\bullet$ -radikali brzo i reverzibilno reaguju sa  $Cl^-$ -jonom pri čemu nastaje dihlor-radikal-anjon,  $Cl_2^{\bullet-}$  (reakcija 4.5) (Yang i Pignatello, 2017).





S druge strane, reakcijom oksidacije  $\text{Cl}^-$ -jona sa  $\text{H}_2\text{O}_2$  nastaje  $\text{Cl}^\bullet$ -radikal ali samo u kiseloj sredini, obično  $\text{pH} < 5$  (reakcije 4.6 i 4.7) (Dabić i dr., 2009). Nakon toga,  $\text{Cl}^\bullet$ -radikal stupa u reakciju sa  $\text{Cl}^-$ -jonom, kao što je već bilo pomenuto (reakcija 4.5). Pošto je  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ -jon manje reaktivan od  $\bullet\text{OH}$ -radikala ( $\text{Cl}_2^{\bullet-}/2\text{Cl}^-$  2,13 V) (Armstrong i dr., 2015), može se registrovati inhibicija fotorazgradnje zbog smanjenja koncentracije  $\bullet\text{OH}$ -radikala (reakcija 4.6). Ukoliko se reakcija izvodi u neutralnoj ili baznoj sredini, inhibicija fotorazgradnje je u maloj meri izražena, jer su reakcije reverzibilne i teku do reaktanata.



Uticaj hlorida na fotorazgradnju  $\text{FB}_1$  ispitan je dodavanjem soli  $\text{NaCl}$  u reakcionu smešu. Masena koncentracija dodatog hlorida bila je  $61,39 \text{ mg/dm}^3$ , koliko je zabeleženo i u podzemnoj vodi. Kao što se na slici 4.24b, kriva 2, može videti prisustvo  $\text{Cl}^-$ -jona povećava efikasnost fotolitičke razgradnje  $\text{FB}_1$  za oko 2,5 puta u odnosu na UČV i iznosi 93%. Ovaj fenomen može biti pripisan eventualnom nastanku  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ -radikala, iako se to na osnovu primenjenog zračenja ne bi moglo očekivati. Pored toga, veća efikasnost razgradnje može biti posledica više jonske jačine u prisustvu  $\text{NaCl}$  (Pinto i dr., 2018). Tokom ovog tretmana uočeno je smanjenje  $\text{pH}$ -vrednosti za 0,6  $\text{pH}$ -jedinica.

Za razliku od uticaja prisustva  $\text{Cl}^-$ -jona na efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  direktnom fotolizom, pri čemu je došlo do njenog značajnog povećanja, tokom indirektno UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  fotolize u prisustvu  $\text{Cl}^-$ -jona, dobijen je suprotan efekat. Kao što se može videti na slici 4.25b, kriva 2, u prisustvu hlorida dolazi do smanjenja brzine razgradnje  $\text{FB}_1$  u odnosu na UČV (kriva 1), pri čemu se za 90 min razgradi 88%, dok se u odsustvu hlorida razgradi 100% ovog fumonizina. Ovi rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima koje su objavili AlHamedi i dr. (2009) gde dodatak svih ispitivanih anjona (hlorid, nitrat, sulfat i fosfat) u prisustvu  $\text{H}_2\text{O}_2$  inhibira razgradnju, pri čemu je taj efekat, slično kao u našim istraživanjima, najmanje izražen kod hlorida. Inhibitorsko dejstvo  $\text{Cl}^-$ -jona je u saglasnosti sa ranije navedenim da je  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ -jon manje reaktivan od  $\bullet\text{OH}$ -radikala. Pored toga, pošto se reakcija razgradnje  $\text{FB}_1$  odigrava u slabo baznoj sredini, reakcije 4.5–4.7 su reverzibilne tako da je inhibicija fotorazgradnje hloridom u relativno maloj meri izražena (Dabić i dr., 2009).

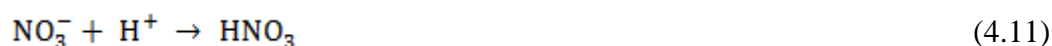
#### 4.4.3.2. Uticaj nitratnog jona

Nitratni jon je najrasprostranjeniji kontaminant podzemnih voda i uglavnom nastaje kao posledica đubrenja zemljišta (Chaplin i dr., 2006).  $\text{NO}_3^-$ -jon apsorbuje UV zračenje ( $\lambda < 350 \text{ nm}$ ) sa maksimumom apsorpcije na 302 nm. Njegova fotoliza obuhvata dva reakciona puta (reakcije 4.8–4.10) (Machado i Boule, 1995).



Oksidacija se u principu pripisuje  $\cdot\text{OH}$ -radikalima koji su mnogo reaktivniji od atoma kiseonika. Naime, kvantni prinos nastajanja  $\cdot\text{OH}$ -radikala u opsegu 305–313 nm je  $(0,9\text{--}1,7) \times 10^{-2}$  što je mnogo više od kvantnog prinosa drugog puta koji iznosi  $1,1 \times 10^{-3}$ .

Međutim, u prisustvu  $\cdot\text{OH}$ -radikala, kao npr. pri UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmanu, nitratni jon se ponaša kao hvatač  $\cdot\text{OH}$ -radikala (reakcije 4.11 i 4.12), pri čemu dolazi do smanjenja njegove koncentracije što uzrokuje i smanjenje efikasnosti razgradnje (Liu i dr., 2015).



Uticaj nitratnih jona na efikasnost razgradnje fumonizina ispitan je dodavanjem  $\text{NO}_3^-$  u reakcionu smešu u masenoj koncentraciji od  $3,86 \text{ mg/dm}^3$ , u obliku soli  $\text{NaNO}_3$ , koja odgovara nađenoj koncentraciji u dunavskoj vodi. Sa slike 4.24b, kriva 2, može se zaključiti da dodatak  $\text{NO}_3^-$ -jona dovodi do povećanja efikasnosti fotolitičke razgradnje  $\text{FB}_1$  pri prirodnoj pH-vrednosti (oko 8,2). Ovi rezultati su u saglasnosti sa objavljenim rezultatima gde su  $\text{NO}_3^-$ -joni u niskim koncentracijama uticali na povećanje efikasnosti razgradnje zagađujućih materija (Chen i dr., 2013; Kang i dr., 2018). Ovaj fenomen je pripisan gore pomenutim reakcijama (reakcije 4.8–4.10), gde usled UV ozračivanja  $\text{NO}_3^-$ -jona dolazi do stvaranja  $\cdot\text{OH}$ -radikala pomoću kojih se efikasno mogu ukloniti zagađujuće materije. Naši rezultati pokazuju da se tokom ozračivanja u trajanju od 90 min razgradi

oko 72%  $\text{FB}_1$  što je dva puta više u odnosu na efikasnost razgradnje u UČV. pH-vrednost se ne menja značajno tokom tretmana, osim blagog pada pH-vrednosti nakon 30 min ozračivanja (8,0), a zatim povećanja do 8,6. Nakon 90 min ozračivanja, pH-vrednost je bila za oko 0,3 pH veća u odnosu na početnu (8,5). Obzirom da se pH-vrednost kretala u skoro istom opsegu kao pri tretmanu u UČV, može se zaključiti da je na efikasnost razgradnje isključivo uticao dodatak  $\text{NO}_3^-$ -jona.

Međutim, inhibirajući efekat zapažen je primenom UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana i u prisustvu  $\text{NO}_3^-$ -jona, slično kao kod  $\text{Cl}^-$ -jona, pri čemu se za 90 min razgradi 88%  $\text{FB}_1$  (slika 4.25b, kriva 3), što je 12% manje u odnosu na UČV bez  $\text{NO}_3^-$ -jona (slika 4.25b, kriva 1). Ovaj efekat su takođe zabeležili Liu i dr. (2015) pri razgradnji antibiotika florfenikola i tiamfenikola primenom UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana, pri čemu su konstatovali da  $\text{NO}_3^-$ -joni deluju kao hvatači  $\cdot\text{OH}$ -radikala (reakcije 4.11 i 4.12) čime se smanjuje njegova koncentracija, a time i brzina razgradnje antibiotika. Dodatak  $\text{NO}_3^-$ -jona nije značajno uticao na promenu pH-vrednosti, pri čemu je početna vrednost bila 8,2, a na kraju tretmana 8,3.

#### 4.4.3.3. Uticaj karbonatnih i hidrogen-karbonatnih jona

Karbonatni i hidrogen-karbonatni joni su prisutni u prirodnim površinskim vodama, pri čemu je prisustvo ovih jona najčešće odgovorno za alkalnost voda u kojima se nalaze (Chowdhury i dr., 2011).  $\text{CO}_3^-$  i  $\text{HCO}_3^-$  ne apsorbuju sunčevo UV zračenje, već deluju kao hvatači  $\cdot\text{OH}$ -radikala (reakcije 4.13 i 4.14) (Buxton i dr., 1988) čije konstante brzine reakcija drugog reda iznose  $3,9 \times 10^8$ , odnosno  $8,5 \times 10^6 \text{ mol}/(\text{dm}^3 \text{ s})$ . Kao proizvod reakcija nastaje karbonatni radikal-anjon,  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ -jon, koji je slabo oksidaciono sredstvo i nema tendenciju da oksiduje druge molekule (Buxton i dr., 1988; Chowdhury i dr., 2011). Zbog toga  $\text{CO}_3^-$  i  $\text{HCO}_3^-$  uglavnom inhibiraju reakcije fotorazgradnje organskih zagađujućih supstanci. Međutim, u nekim slučajevima  $\text{CO}_3^-$  i  $\text{HCO}_3^-$  mogu da povećaju efikasnost razgradnje polutanata, npr. kvinmeraka (Despotović i dr., 2012).



Uticaj hidrogen-karbonatnih jona na efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> je ispitana dodatkom 768 mg/dm<sup>3</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> u vidu soli NaHCO<sub>3</sub> (slika 4.24b, kriva 4). Kao što se može videti, samo dodatak NaHCO<sub>3</sub> je smanjio efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> direktnom fotolizom primenom UV zračenja, što je u skladu sa literaturnim podacima o njegovom uticaju na razgradnju drugih kontaminanata (Li i dr., 2011). Nakon 90 min ozračivanja u prisustvu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-jona razgradi se samo 16% FB<sub>1</sub>, što je oko dva puta manje nego u UČV. Pored toga što HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-joni deluju kao hvatači <sup>•</sup>OH-radikala i time inhibiraju reakciju fotorazgradnje FB<sub>1</sub>, mala efikasnost fotorazgradnje može biti posledica i više početne pH-vrednosti u poređenju sa pH-vrednostima pri dodatku ostalih jona, mada ovaj efekat nije jako izražen (slika 4.2). Naime, pri dodatku HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> početna pH-vrednost je 9,0 i nakon 90 min ozračivanja se povećava za 0,5 pH-jedinica i iznosi 9,5.

#### 4.4.3.4. Uticaj sulfatnih jona

Sulfatni joni su veoma zastupljeni u vodenoj sredini i mogu se javiti u velikom rasponu koncentracija. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-joni se smatraju inertnim u vodenom okruženju zbog svoje hemijske stabilnosti (Pan i dr., 2019). Smatra se da je aktivacija SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-jona izuzetno teška u uobičajenom vodenom okruženju zbog njegovog visokog redoks potencijala ( $E_0 = 2,5-3,1$ ), te da je aktivacija sunčevim zračenjem gotovo nemoguća (Pan i dr., 2019). Međutim, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-joni mogu da deluju kao hvatači <sup>•</sup>OH-radikala (reakcija 4.15) (Muruganandham i Swaminathan, 2006) čime se smanjuje koncentracija <sup>•</sup>OH-radikala, ali nastaju SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>-radikali koji takođe mogu da oksiduju organske molekule.



Uticaj sulfatnih jona na efikasnost razgradnje fumonizina ispitan je dodavanjem 35 mg/dm<sup>3</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-jona standardnom rastvoru fumonizina koji je podvrgnut tretmanu, što odgovara nađenoj koncentraciji u česmenskoj vodi. Sa slike 4.24b, kriva 4, se može videti da SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-joni povećavaju efikasnost fotolitičke razgradnje FB<sub>1</sub>. Dodatkom ovog jona za 90 min ozračivanja razgradi se oko 62% FB<sub>1</sub>, pri čemu se pH-vrednost tokom tretmana ne menja značajno (7,7–8,0). Povećanje efikasnosti razgradnje FB<sub>1</sub> direktnom UV fotolizom,

iako je  $\text{SO}_4^{2-}$ -jon veoma stabilan, je verovatno posledica povećanja jonske jačine rastvora koja takođe može da ima ulogu u razgradnji organskih molekula (Pinto i dr., 2018).

Kao i pri dodatku prethodno ispitivanih jona, tako je i u prisustvu  $\text{SO}_4^{2-}$ -jona došlo do inhibicije razgradnje  $\text{FB}_1$  primenom UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana. Kao što se na slici 4.25b, kriva 4, može videti, efikasnost razgradnje nakon 90 min ozračivanja (14%) je slična onoj kao i pri dodatku NaCl (kriva 2), iako je inhibitorski uticaj  $\text{SO}_4^{2-}$ -jona na efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  na početku tretmana bio nešto više izražen. Inhibitorski uticaj  $\text{SO}_4^{2-}$ -jona je verovatno posledica smanjenja koncentracije  $\cdot\text{OH}$ -radikala (reakcija 4.15). Iako kao proizvod reakcije 4.15 nastaju  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ -radikali koji dalje mogu da oksiduju organske molekule, efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  je niža u odnosu na UČV. Do sličnih rezultata su došli i AlHamedi i dr. (2009) koji su ispitivali uticaj prisustva  $\text{SO}_4^{2-}$ -jona na efikasnost razgradnje rodamina B primenom UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana. Početna pH-vrednost pri razgradnji  $\text{FB}_1$  bila je nešto niža, oko 7,5, dok se tokom tretmana nije značajno menjala (7,8).

#### 4.4.4. Uticaj huminske kiseline

Huminske supstance (HS) čine najveći deo rastvorene organske materije u vodi i mogu činiti i do 90% rastvorenog organskog ugljenika (Corin i dr., 1996). Huminske supstance mogu da apsorbuju sunčevo zračenje pri čemu nastaje pobuđeno tripletno stanje koje može da indukuje razgradnju organskih supstanci ili putem elektronskog transfera energije, ili putem transfera elektrona, odnosno atoma vodonika (Zhan i dr., 2006). Huminske supstance se na osnovu rastvorljivosti mogu podeliti na fulvinske kiseline, huminske kiseline i humin (Chowdhury i dr., 2011). Huminske kiseline sadrže hromoforne grupe koje mogu da apsorbuju sunčevo zračenje u opsegu od 300–500 nm nakon čega prelaze u pobuđeno tripletno stanje, generišući slobodne radikale koji mogu dovesti do fotooksidacije zagađujućih materija. Tokom procesa direktne fotolize HS odigravaju se sledeće reakcije 4.16–4.18 (Chowdhury i dr., 2011). Nastali  $\text{H}_2\text{O}_2$  (reakcija 4.18) zatim podleže fotolizi UV zračenjem pri čemu nastaju  $\cdot\text{OH}$ -radikali (reakcija 2.1).



Međutim, u prisustvu  $\cdot\text{OH}$ -radikala, kao npr. pri UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmanu, huminska kiselina se ponaša kao hvatač  $\cdot\text{OH}$ -radikala (reakcija 4.19) pri čemu dolazi do smanjenja njegove koncentracije što uzrokuje i smanjenje efikasnosti razgradnje (Wang i dr., 2000).



Uticaj huminske kiseline na efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> ispitan je dodatkom 6,9 mg/dm<sup>3</sup> huminske kiseline, koliko je izmereno u dunavskoj vodi. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da huminske kiseline (slika 4.24a, kriva 5), kao i hloridni i nitratni joni, povećavaju brzinu direktne fotolize FB<sub>1</sub> primenom UV zračenja (slika 4.24b, krive 2 i 3). Naime, tokom prvih 20 min ozračivanja, procenat razgradnje FB<sub>1</sub> pri dodatku huminske kiseline iznosi 17%. Nakon 90 min ozračivanja u prisustvu huminske kiseline, razgradi se dva puta više FB<sub>1</sub> (69%) u poređenju sa razgradnjom u UČV (36%, slika 4.24a, kriva 1). Dobijeni rezultati za ispitivanu koncentraciju su u saglasnosti sa literaturnim podacima gde pri dodatku huminske kiseline dolazi do efikasnije razgradnje zagađujućih materija (Sanlaville i dr., 1996; Chan i dr., 2005; Ren i dr., 2016). Međutim, Ren i dr. (2016) nalaze da huminska kiselina može ubrzati efikasnost razgradnje do određene koncentracije, nakon čega se ponaša kao hvatač reaktivnih vrsta pri čemu dolazi do smanjenja efikasnosti fotolize. Tokom ovog tretmana takođe je praćena promena pH-vrednosti, pri čemu je uočeno da dolazi do smanjenja pH-vrednosti od oko 0,8 pH-jedinica.

Na slici 4.25a je prikazana efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> pri dodatku huminske kiseline primenom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana (kriva 5). Kao što se može videti, u ovom slučaju huminska kiselina pokazuje inhibitorški efekat, pri čemu se nakon 90 min ozračivanja razgradi oko 70% FB<sub>1</sub>, tj. oko 30% manje nego u slučaju indirektno fotolize FB<sub>1</sub> u UČV. Interesantno je da je efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> primenom direktne i indirektno fotolize ista iako je uticaj huminske kiseline drugačiji. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima (Kang i dr., 2018) gde je takođe utvrđen inhibitorški efekat huminske kiseline na UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretman. Pored toga što huminska kiselina može delovati kao hvatač slobodnih  $\cdot\text{OH}$ -radikala (reakcija 4.19), kao što je već rećeno, veće koncentracije huminske kiseline mogu smanjiti i prodiranje UV svetlosti kroz rastvor koji se ozraćuje (Kang i dr., 2018). Na osnovu praćenja promene pH-vrednosti tokom tretmana zaključeno je da dolazi do njenog povećanja sa 7,6 na 7,9.

Dobijeni rezultati ukazuju da dodatak anjona (izuzev  $\text{HCO}_3^-$ -jona) i huminske kiseline pozitivno utiče na efikasnost direktne fotolitičke razgradnje  $\text{FB}_1$  primenom UV zračenja. U prisustvu anjona i huminske kiseline nastaju različite radikalske vrste koje ubrzavaju razgradnju fumonizina. Povećanje brzine razgradnje  $\text{FB}_1$  je verovatno i posledica povećanja jonske sile. U prisustvu katjona dolazi do inhibicije razgradnje  $\text{FB}_1$  primenom UV fotolize što je verovatno posledica građenja kompleksa.

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da je dodatak katjona, anjona i huminske kiseline smanjio efikasnost UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana, „takmičeći se“ za  $\cdot\text{OH}$ -radikale koji nastaju tokom tretmana, odnosno gradeći kompleks sa  $\text{FB}_1$  pri čemu je dolazi do inhibitorskog efekta na efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$ .

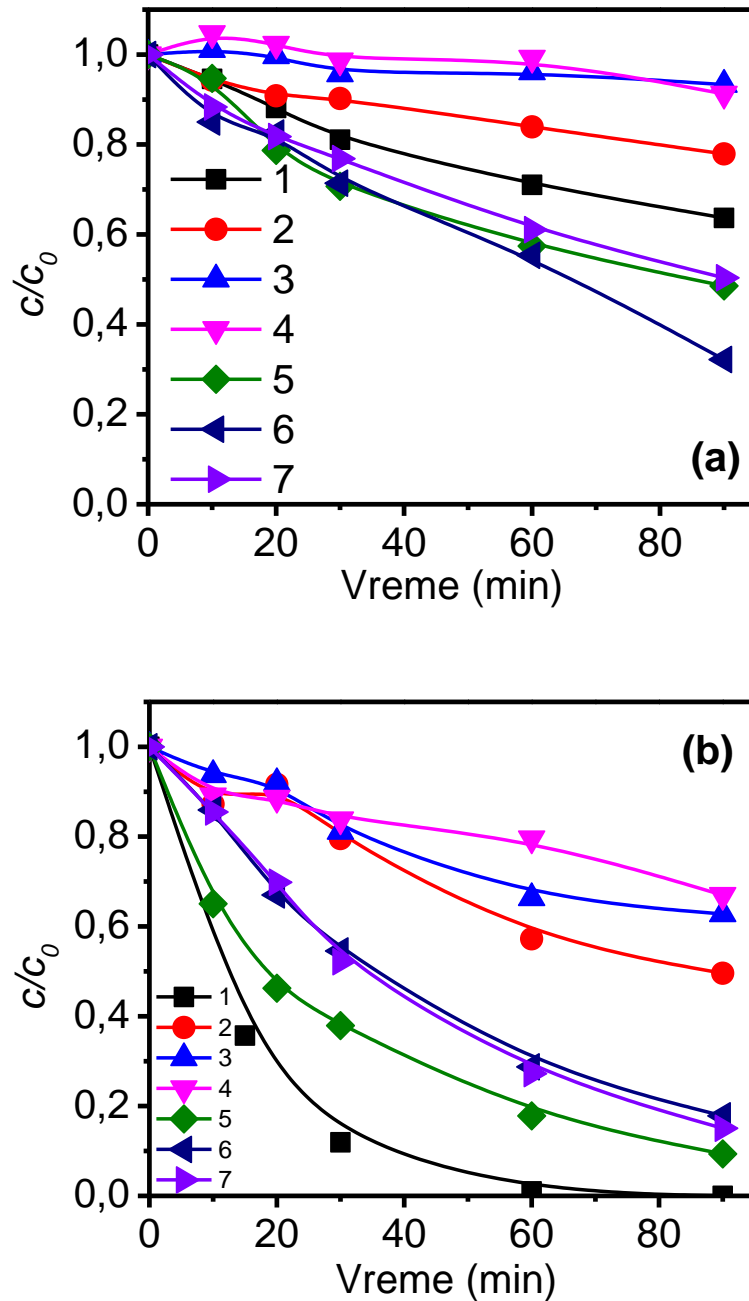
#### 4.4.5. Uticaj matriksa simuliranih voda

Da bi se procenio uticaj matriksa u različitim tipovima voda na efikasnost razgradnje fumonizina, simuliran je sadržaj prirodnih voda dodatkom neorganskih jona čija je koncentracija u proučavanim tipovima voda bila najviša (kalcijum, magnezijum, hlorid, sulfat, hidrogen-karbonat i nitrat) i huminske kiseline. Na osnovu slike 4.26a može se zaključiti da je u svim simuliranim vodama efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  primenom UV fotolize manja (krive 2–4) u odnosu na ispitivane tipove voda (krive 5–7) bez obzira što je u prisustvu pojedinačnih jona (osim  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^-$ -jona) efikasnost razgradnje bila znatno viša (slika 4.24). Ovo je verovatno posledica sinergističkog efekta među dodatim jonima i huminske kiseline koji pojedinačno različito utiču na efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$ . Niža efikasnost razgradnje u simuliranim u odnosu na realne vode je verovatno posledica prisustva i drugih komponenti matriksa. pH-vrednost tokom ovog tretmana se menja od 0,2 do 1,5 pH-jedinice kod simuliranih voda. Naime, početne pH-vrednosti simuliranih voda bile su u opsegu od 7,5–7,8, što su nešto niže vrednosti od onih u ispitivanim vodama. Takođe, i nakon 90 min ozračivanja pH-vrednosti su se razlikovale od onih u ispitivanim vodama i bile su više, tj. u opsegu od 8,7–9,3.

Efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  u simuliranim vodama ispitan je i uz primenu UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana (slika 4.26b). Kao i kod realnih (krive 5–7) i kod simuliranih (krive 2–4) voda efikasnost razgradnje  $\text{FB}_1$  bila je manja u odnosu na UČV (kriva 1). Slično kao u slučaju ispitivanja uticaja pojedinih jona i huminske kiseline primenom UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana (slika



4.25), kod simuliranih voda registrovana je niža efikasnost razgradnje  $FB_1$  u odnosu na UČV.



Slika 4.26. Kinetika razgradnje  $FB_1$  ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) u simuliranim i različitim tipovima voda tokom: (a) direktne UV fotolize; (b) UV/ $H_2O_2$  tretmana: 1) UČV (pH 8,1); 2) simulirana česmenska voda (pH 7,5); 3) simulirana dunavska voda (pH 7,8); 4) simulirana podzemina voda (pH 7,7); 5) česmenska voda (pH 8,2); 6) dunavska voda (pH 8,3); 7) podzemna voda (8,4).  $c(H_2O_2) = 0,278 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ .

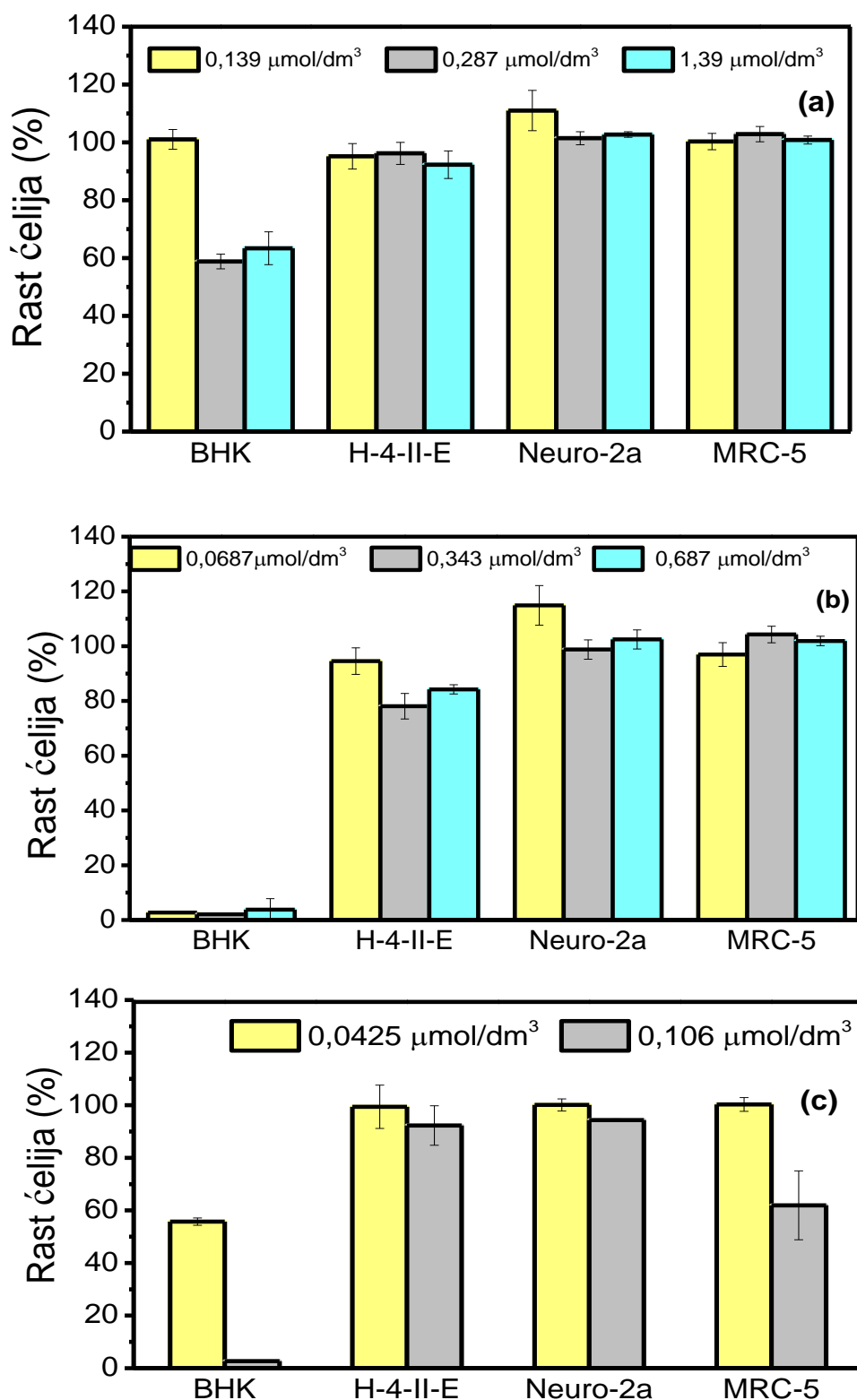


Međutim, kod simuliranih voda inhibitori uticaj matriksa je bio znatno viši nego pri ispitivanju uticaja pojedinih jona na efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub>, na osnovu čega se može zaključiti da neorganski joni i huminska kiselina sinergistički deluju. U ovom slučaju je efikasnost razgradnje u realnim vodama takođe bila viša nego u simuliranim što je verovatno posledica prisustva i drugih komponenti matriksa koje ubrzavaju razgradnju. pH-vrednost se kretala u približno istom opsegu kao i primenom direktne UV fotolize FB<sub>1</sub>.

## 4.5. PROCENA TOKSIČNOSTI (Jevtić i dr., 2021)

### 4.5.1. Procena toksičnosti standardnih rastvora fumonizina

Obzirom da se fumonizini smatraju toksičnim jedinjenjima, izvršena je procena toksičnosti standardnih rastvora FB<sub>1</sub>, FB<sub>2</sub> i FB<sub>3</sub> *in vitro* upotrebom četiri ćelijske linije: BHK, H-4-II-E, Neuro-2a i HT-29, poreklom od različitih tkiva sisara. Na osnovu dobijenih rezultata o toksičnosti standardnih rastvora bilo je moguće porediti razlike u toksičnost ispitivanih fumonizina pre i posle tretmana koji su korišćeni u cilju njihove razgradnje. Ispitivanjem standardnih rastvora fumonizina u različitom opsegu koncentracija (slika 4.27), ćelijska linija bubrega hrčka (BHK) pokazala je najveću osetljivost prema svim ispitivanim fumonizinima. Rast BHK ćelijske linije bio je potpuno inhibiran (ćelijski rast iznosio je 5%) delovanjem FB<sub>2</sub> u celom opsegu ispitivanih koncentracija (0,0687–0,687 μmol/dm<sup>3</sup>) (slika 4.27b). Visok procenat inhibicije ćelijskog rasta BHK ćelijske linije dobijen je i delovanjem FB<sub>3</sub> pri najvišoj ispitivanoj koncentraciji (0,106 μmol/dm<sup>3</sup>; slika 4.27c). Niske vrednosti IC<sub>50</sub> koje su dobijene delovanjem FB<sub>2</sub> i FB<sub>3</sub> prema BHK ćelijskoj liniji potvrđuju njihovu visoku toksičnost (tabela 4.5). Najviše koncentracije FB<sub>1</sub> (1,39 μmol/dm<sup>3</sup>; slika 4.27a), inhibirale su rast BHK za 37%, ali vrednost IC<sub>50</sub> nije dostignuta. Pri nižim koncentracijama FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub> (0,139 μmol/dm<sup>3</sup> i 0,0687 μmol/dm<sup>3</sup>) uočena je stimulacija rasta (proliferacija) Neuro-2a ćelija. FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub> nisu značajno inhibirale rast MRC-5 ćelija, dok je maksimalna inhibicija rasta H-4-II-E ćelija delovanjem FB<sub>2</sub> iznosila 20% pri koncentraciji 0,343 μmol/dm<sup>3</sup>. FB<sub>3</sub> nije značajno uticao na rast Neuro-2a i H-4-II-E pri ispitivanim koncentracijama, dok je ćelijski rast MRC-5 bio inhibiran za 38% pri koncentraciji od 0,106 μmol/dm<sup>3</sup>.



Slika 4.27. Citotoksična aktivnost standardnih rastvora fumonizina ispitana na četiri ćelijske linije: a) FB<sub>1</sub>; b) FB<sub>2</sub>, c) FB<sub>3</sub>.

Tabela 4.5. IC<sub>50</sub> vrednosti za fumonizine FB<sub>1</sub>, FB<sub>2</sub> i FB<sub>3</sub> na BHK ćelijskoj liniji

Fumonizin	IC <sub>50</sub> (μmol/dm <sup>3</sup> )
FB <sub>1</sub> <sup>a</sup>	>1,39*
FB <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0,076±0,018
FB <sub>3</sub> <sup>c</sup>	0,009±0,002

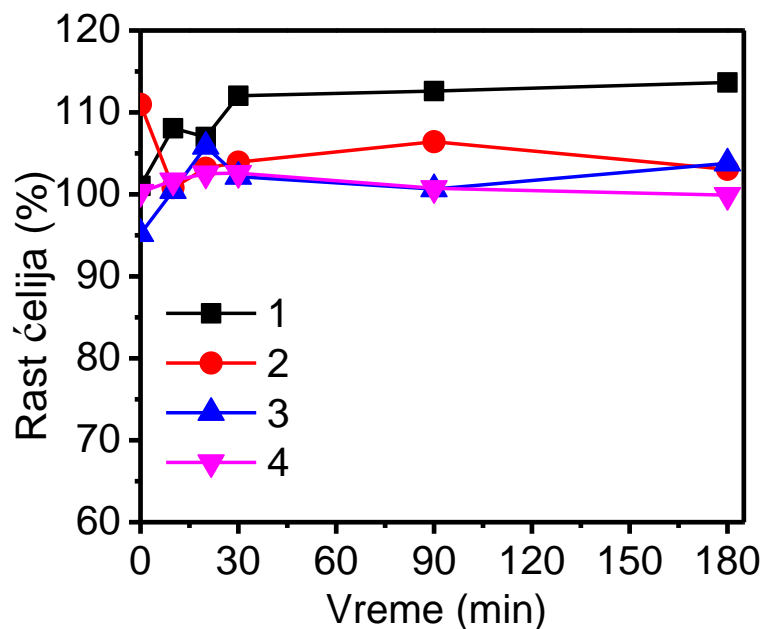
IC<sub>50</sub> vrednosti predstavljaju srednje vrednosti ± SD za četiri merenja ( $n = 4$ ) dobijene u opsegu koncentracija 0,139–1,39<sup>a</sup>, 0,0687–0,687<sup>b</sup> i 0,0425–0,106<sup>c</sup> μmol/dm<sup>3</sup>.

\*Pri najvišoj ispitivanoj koncentraciji ćelijski rast je inhibiran za 37%, ali vrednost IC<sub>50</sub> nije postignuta.

#### 4.5.2. Procena toksičnosti smeše fumonizina i intermedijera razgradnje

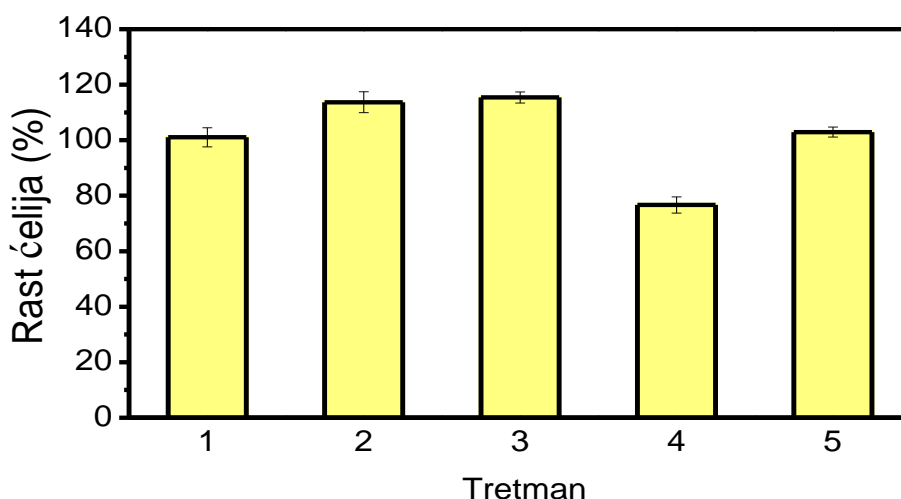
Da bi se procenila opasnost prisustva fumonizina u vodi po životnu sredinu ispitana je toksičnost fumonizina i intermedijera razgradnje na odabranim ćelijskim linijama sisara. Intermedijeri koji nastaju tokom fotorazgradnje su od veoma velike važnosti jer mogu biti toksičniji od polazne komponente (Isidori i dr., 2005). Prvo je ispitana citotoksična aktivnost smeše FB<sub>1</sub> i njegovih intermedijera koji su nastali primenom direktne UV fotolize. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.28 može se zaključiti da je efekat na rast ćelijskih linija bio zavisao od vrste ćelijske linije, dužine trajanja ozračivanja i od intermedijera koji su nastali tokom razgradnje. Tokom direktne UV fotolize FB<sub>1</sub> nije uočena inhibicija rasta ni jedne ćelijske linije. Naprotiv, tokom ozračivanja su nastali intermedijeri koji su blago stimulisali rast ćelijskih linija. Tako je kod BHK ćelijske linije (slika 4.28, kriva 1) procenat stimulacije ćelijskog rasta u reakcionoj smeši koja sadrži FB<sub>1</sub> i intermedijere razgradnje koji su nastali nakon 180 min ozračivanja iznosio 14%. Blaga stimulacija rasta od 6% dobijena je i na H-4-II-E ćelijskoj liniji (kriva 2) nakon 90 min ozračivanja, dok je nakon tretmana u trajanju od 180 min iznosila 3%. Isti procenat stimulacije rasta (3%) u uzorku reakcione smeše koja je tretirana 180 min je zabeležen i za Neuro-2a ćelijsku liniju (kriva 3), sa manjom inhibicijom, odnosno stimulacijom rasta tokom tretmana. Kod MRC-5 ćelijske linije u početnom periodu ozračivanja (20 min)

uočena je blaga stimulacija ćelijskog rasta (6%), dok je na kraju tretmana (180 min) ćelijski rast bio na nivou kontrole (kriva 4).



Slika 4.28. Citotoksična aktivnost  $FB_1$  ( $0,139 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) i njegovih reakcionih smeša nastalih tokom procesa fotolitičke razgradnje primenom UV zračenja (pH ~8) ispitana na četiri ćelijske linije: 1) BHK; 2) Neuro-2a; 3) H-4-II-E; 4) MRC-5.

**Procena citotoksičnosti na BHK ćelijskoj liniji.** BHK ćelijska linija pokazala se kao najosetljivija pri ispitivanju standardnih rastvora fumonizina. Pored standardnih rastvora ispitali smo i toksičnost reakcionih smeša dobijenih primenom različitih tretmana na rastvor  $FB_1$  ( $0,139 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) i uporedili rezultate na početku i na kraju razgradnje. Smeše nastale nakon fotorazgradnje su imale manji uticaj na ćelijski rast, nezavisno od tipa tretmana, izuzev u slučaju UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmana (slika 4.29, stubić 4) kada je uočena inhibicija ćelijskog rasta od 23%. Standardni rastvor  $FB_1$  (stubić 1), kao i smeša nastala nakon UV/ $TiO_2$  Wackherr tretmana u trajanju od 60 min (stubić 5) nisu imali uticaj na rast BHK ćelijske linije, dok je stimulacija ćelijskog rasta uočena nakon primene UV (14%, stubić 2) i UV/ $H_2O_2$  (15%, stubić 3) tretmana u trajanju od 180 min.

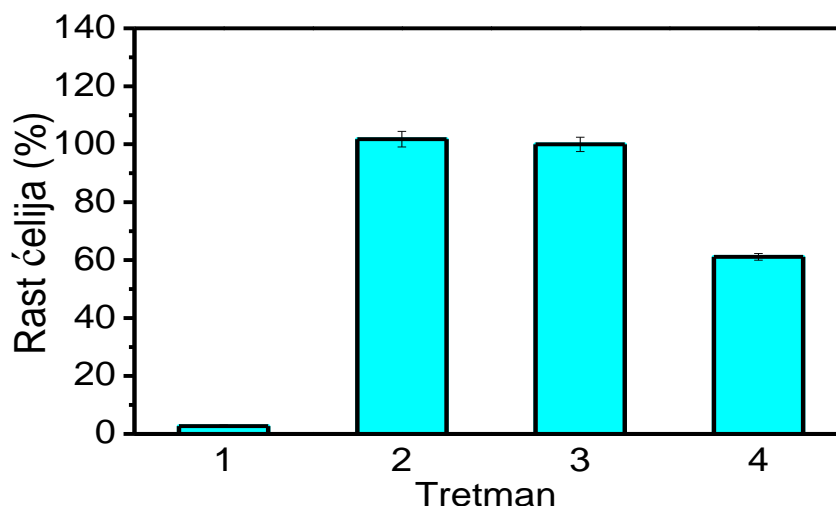


Slika 4.29. Citotoksična aktivnost  $FB_1$  ( $0,139 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) i njegovih reakcionih smeša nastalih tokom različitih tretmana na BHK ćelijskoj liniji: 1)  $FB_1$  (bez tretmana), 2) UV fotoliza (posle 180 min ozračivanja), 3) UV/ $H_2O_2$  (posle 180 min ozračivanja;  $c(H_2O_2) = 0,278 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ), 4) UV/ $S_2O_8^{2-}$  (posle 180 min ozračivanja;  $c(S_2O_8^{2-}) = 0,140 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) i 5) fotokatalitička razgradnja primenom UV/ $TiO_2$  Wackherr tretmana (posle 60 min ozračivanja;  $c(TiO_2) = 1 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ).  
pH pri svim tretmanima je bio  $\sim 8$ .

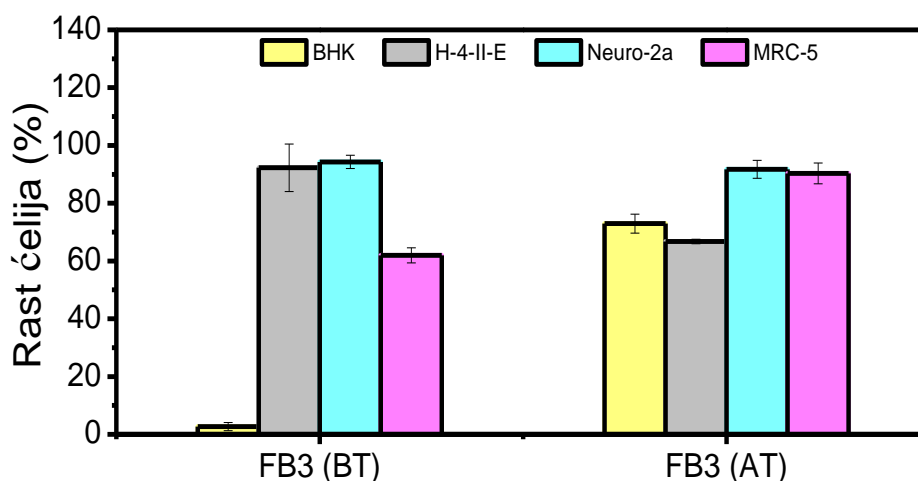
Kao što je već rečeno, standardni rastvor  $FB_2$  je pokazao snažan inhibitorni efekat na rast BHK ćelijsku liniju (slika 4.30, stubić 1) pri čemu je ćelijski rast smanjen za čak 97%. U slučaju direktne UV fotolize (stubić 2) i UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmana (stubić 3) nastale smeše nakon 90 min ozračivanja nisu imale uticaj na rast ove ćelijske linije, kao posledica efikasnosti tretmana pri kojima se  $FB_2$  transformiše u manje toksične intermedijere. Međutim, kada se  $FB_2$  nalazi u smeši sa  $FB_1$  (stubić 4) i usled znatno niže efikasnosti razgradnje u ovom slučaju dolazi do značajne inhibicije rasta BHK ćelijske linije u odnosu kada se  $FB_2$  i  $FB_1$  tretiraju pojedinačno (slika 4.16, kriva 4). U ovom slučaju, nakon UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmana u trajanju od 90 min, ćelijski rast BHK linije je je inhibiran za 49%.

Citotoksična aktivnost standardnog rastvora  $FB_3$  i nastalih reakcionih smeša tokom njegove fotokatalitičke razgradnje na BHK ćelijskoj liniji prikazana je na slici 4.31 (žuti stubići). Standardni rastvor  $FB_3$  ( $0,0425 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ), kao što je već rečeno, pokazao se kao izuzetno toksičan prema BHK ćelijskoj liniji slično kao  $FB_2$ , dok je nakon UV/ $TiO_2$  Wackherr tretmana u trajanju od 60 min ćelijski rast povećan sa 3 na 73%, tj. inhibicija

ćelijskog rasta je sa 97% smanjena na 27%, kao posledica nastanka manje toksičnih intermedijera.

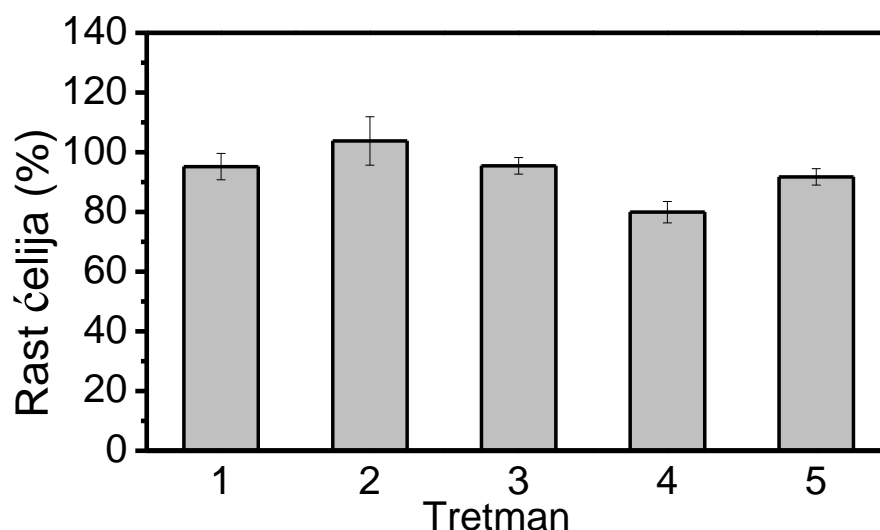


Slika 4.30. Citotoksična aktivnost  $FB_2$  ( $0,0687 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) i njegovih reakcionih smeša nastalih tokom različitih tretmana na BHK ćelijskoj liniji: 1)  $FB_2$  (bez tretmana), 2) UV fotoliza (posle 90 min ozračivanja), 3) UV/ $S_2O_8^{2-}$  (posle 90 min ozračivanja;  $c(S_2O_8^{2-}) = 0,140 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ), 4)  $FB_2$  u prisustvu  $FB_1$  ( $0,139 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) primenom UV/ $S_2O_8^{2-}$  (posle 90 min ozračivanja);  $c(S_2O_8^{2-}) = 0,140 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ .  
pH pri svim tretmanima je bio ~8.



Slika 4.31. Citotoksična aktivnost  $FB_3$  ( $0,0425 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) – pre tretmana (BT) i njegovih reakcionih smeša nastalih korišćenjem UV/ $TiO_2$  Wackherr ( $1 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ) posle 60 min ozračivanja (AT) ispitana na četiri ćelijske linije. pH 7,3.

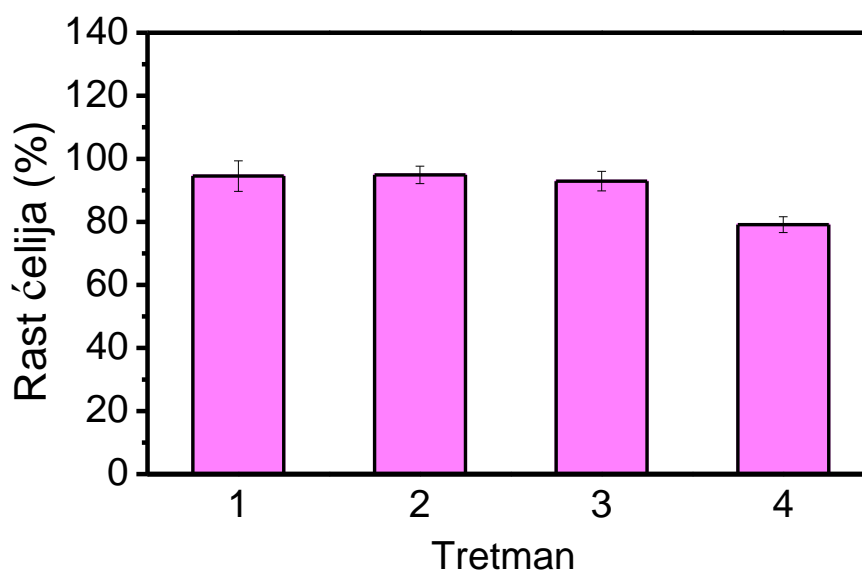
**Procena citotoksičnosti na H-4-II-E ćelijskoj liniji.** Na osnovu dobijenih rezultata o citotoksičnosti  $FB_1$ , kao i smeše fumonizina i intermedijera razgradnje (slika 4.32) može se zaključiti da  $FB_1$  ne utiče značajno na rast H-4-II-E ćelija, osim u slučaju primene UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmana. Pre tretmana (stubić 1), kao i nakon UV/ $H_2O_2$  tretmana u trajanju od 180 min (stubić 3) inhibicija ćelijskog rasta iznosi oko 5%. Ovo je verovatno posledica nastanka intermedijera čija se citotoksična aktivnost ne razlikuje od citotoksične aktivnosti  $FB_1$  na H-4-II-E ćelijskoj liniji te se procenat ćelijskog rasta u ovom slučaju ne menja. Stimulacija rasta H-4-II-E ćelija primećena je nakon direktne UV fotolize (oko 4%, stubić 2), dok je inhibicija rasta uočena nakon UV/ $S_2O_8^{2-}$  (oko 20%, stubić 4), kao i UV/ $TiO_2$  Wackherr (8%; stubić 5) tretmana što se može protumačiti produkcijom intermedijera koji su nešto toksičniji od polaznog jedinjenja.



Slika 4.32. Citotoksična aktivnost  $FB_1$  ( $0,139 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) i njegovih reakcionih smeša nastalih primenom različitih tretmana na H-4-II-E ćelijskoj liniji: 1)  $FB_1$  (bez tretmana), 2) UV fotoliza (posle 180 min ozračivanja), 3) UV/ $H_2O_2$  (posle 180 min ozračivanja;  $c(H_2O_2) = 0,278 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ), 4) UV/ $S_2O_8^{2-}$  (posle 180 min ozračivanja;  $c(S_2O_8^{2-}) = 0,140 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) i 5) fotokatalitička razgradnja primenom UV/ $TiO_2$  Wackherr tretmana (posle 60 min ozračivanja;  $c(TiO_2) = 1 \text{ mg}/\text{cm}^3$ .  
pH pri svim tretmanima je bio ~8.

Na slici 4.33 prikazana je procena citotoksičnosti  $FB_2$  na H-4-II-E ćelijskoj liniji. Dobijeni rezultati ukazuju na ujednačen ćelijski rast koji se kreće u opsegu 93–95% za standardni rastvor i prva dva tretmana (slika 4.33, stubići 1–3). Naime, standardni rastvor

FB<sub>2</sub> ne pokazuje veću toksičnost prema H-4-II-E ćelijskoj liniji, pri čemu je rast inhibiran oko 5% (stubić 1). Takođe, ni reakcione smeše nastale nakon tretmana primenjenih za razgradnju FB<sub>2</sub> nisu pokazale značajniji inhibitorni efekat na ćelijski rast, pri čemu je nakon 180 min UV fotolize ćelijski rast bio 95% (stubić 2), a nakon UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> fotolize 93% (stubić 3). Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da tokom ovih tretmana ne nastaju intermedijeri koji imaju povećanu citotoksičnu aktivnost u odnosu na sam FB<sub>1</sub>. Međutim, u reakcionoj smeši nastaloj nakon UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana FB<sub>2</sub>, ali u prisustvu FB<sub>1</sub> zabeležena je veća inhibicija rasta H-4-II-E ćelija od 20% (stubić 4) najverovatnije kao posledica prisustva intermedijera koji nastaju pri razgradnji FB<sub>1</sub> (slika 4.32, stubić 4).

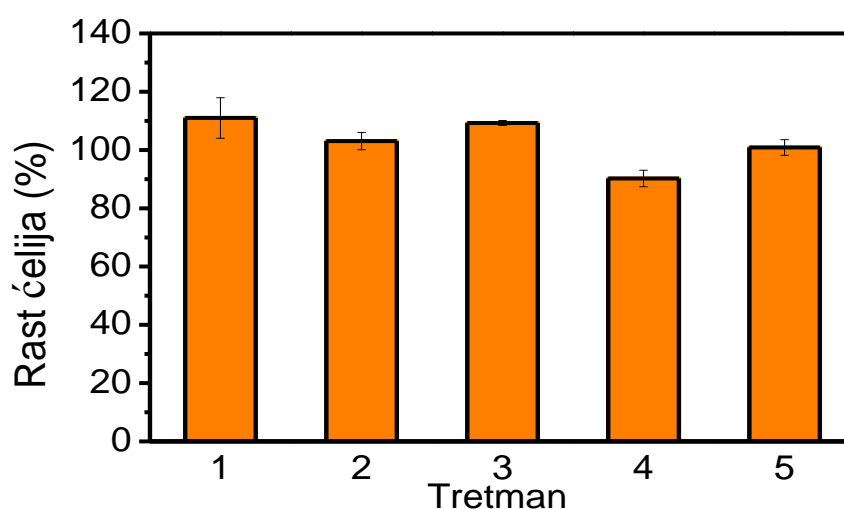


Slika 4.33. Citotoksična aktivnost FB<sub>2</sub> (0,0687 μmol/dm<sup>3</sup>) i njegovih reakcionih smeša nastalih primenom različitih tretmana na H-4-II-E ćelijskoj liniji: 1) FB<sub>2</sub> (bez tretmana), 2) UV fotoliza (posle 90 min ozračivanja), 3) UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (posle 90 min ozračivanja; c(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) = 0,140 mmol/dm<sup>3</sup>), 4) FB<sub>2</sub> u prisustvu FB<sub>1</sub> (0,139 μmol/dm<sup>3</sup>) pri UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (posle 90 min ozračivanja; c(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) = 0,140 mmol/dm<sup>3</sup>).  
pH pri svim tretmanima je bio ~8.

Citotoksičnost smeše nastale nakon razgradnje FB<sub>3</sub> primenom UV/TiO<sub>2</sub> Wackherr tretmana (slika 4.31, sivi stubići), prema H-4-II-E ćelijskoj liniji je povećana. Naime, standardni rastvor je inhibirao ćelijski rast za 8%, dok je nakon primene ovog tretmana procenat inhibicije povećan za 25%. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da dolazi do stvaranja intermedijera koji su toksičniji od polaznog jedinjenja.



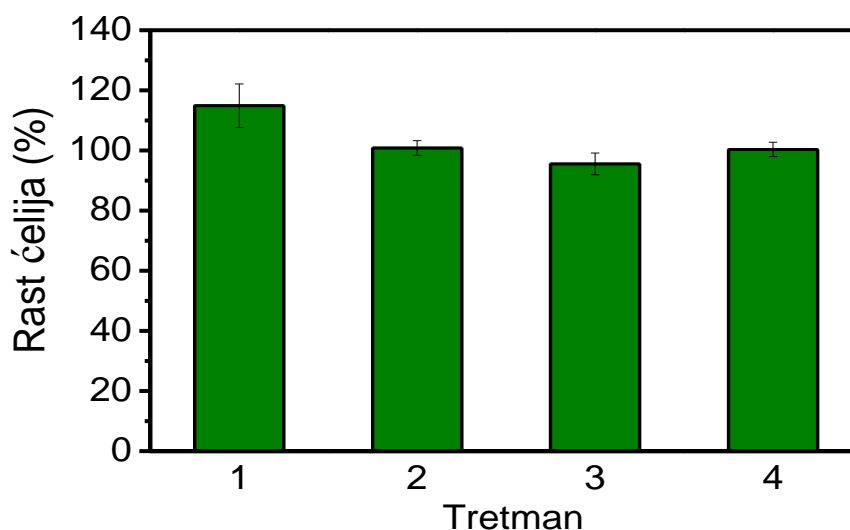
**Procena citotoksičnosti na Neuro-2a ćelijskoj liniji.** Na osnovu dobijenih rezultata o citotoksičnosti  $FB_1$ , kao i smeše  $FB_1$  i intermedijera koji su nastali u procesu razgradnje primenom različitih tretmana (slika 4.34) može se zaključiti da nije došlo do značajnije inhibicije/stimulacije ćelijskog rasta, osim u slučaju primene  $UV/S_2O_8^{2-}$  tretmana. Najveća stimulacija rasta zabeležena je kod standardnog rastvora  $FB_1$  u iznosu od 11% (slika 4.34, stubić 1). Stubićem 3 prikazana je stimulacija rasta Neuro-2a ćelijske linije nakon 180 min  $UV/H_2O_2$  tretmana (9%), što je verovatno posledica nastanka intermedijera čija se aktivnost na ovoj ćelijskoj liniji ne razlikuje značajno od  $FB_1$ . Nakon tretmana UV fotolizom (stubić 2) i  $UV/TiO_2$  Wackherr (stubić 5) nastaju intermedijeri koji izazivaju manju stimulaciju ćelijskog rasta (3%, odnosno 1%) u odnosu na standardni rastvor  $FB_1$ , tj. primenom ovih tretmana nastaju intermedijeri koji ne utiču na rast Neuro-2a ćelijske linije. Samo u slučaju primene  $UV/S_2O_8^{2-}$  tretmana u periodu od 180 min uočena je inhibicija rasta Neuro-2a ćelijske linije od 10% (stubić 4), kao posledica nastanka citotoksičnih intermedijera.



Slika 4.34. Citotoksična aktivnost  $FB_1$  ( $0,139 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) i njegovih reakcionih smeša nastalih primenom različitih tretmana na Neuro-2a ćelijskoj liniji: 1)  $FB_1$  (bez tretmana), 2) UV fotoliza (posle 180 min ozračivanja), 3)  $UV/H_2O_2$  (posle 180 min ozračivanja;  $c(H_2O_2) = 0,278 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ), 4)  $UV/S_2O_8^{2-}$  (posle 180 min ozračivanja;  $c(S_2O_8^{2-}) = 0,140 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) i 5) fotokatalitička razgradnja uz dodatak  $TiO_2$  Wackherr (posle 60 min ozračivanja;  $c(TiO_2) = 1 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ). pH pri svim tretmanima je bio  $\sim 8$ .

Na slici 4.35 prikazana je citotoksična aktivnost  $FB_2$  i njegovih intermedijera nastalih tokom različitih tretmana na Neuro-2a ćelijskoj liniji. Slično, kao i u slučaju

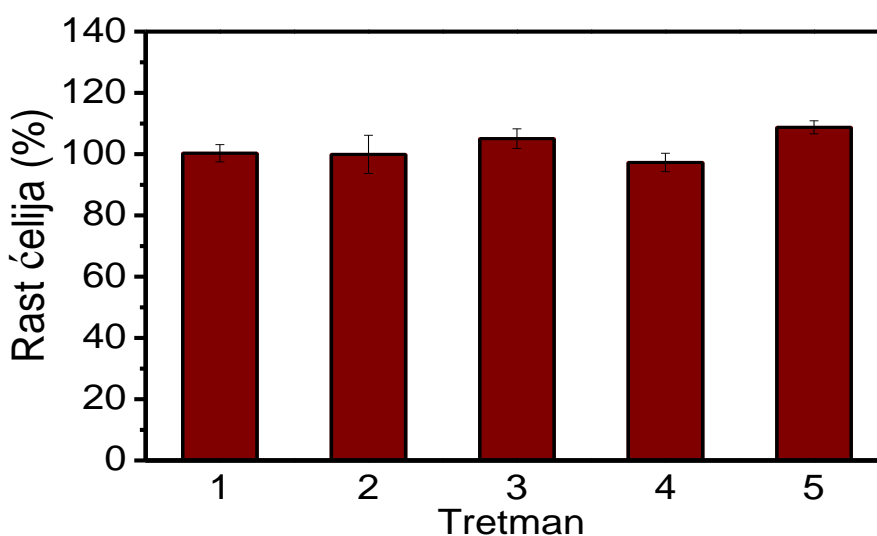
standardnog rastvora FB<sub>1</sub> i standardni rastvor FB<sub>2</sub> je pokazao stimulatívni uticaj na rast Neuro-2a ćelija (15%) (slika 4.35, stubić 1), o čemu je bilo više reči u odeljku 4.5.1. Reakciona smeša FB<sub>2</sub> i proizvoda razgradnje nastalih primenom direktne UV fotolize u trajanju od 90 min nisu imali uticija na rast Neuro-2a ćelija (stubić 2). U slučaju primene UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana u periodu od 90 min nastala smeša je inhibirala rast Neuro-2a ćelija za 5% (stubić 3). U slučaju kada je na smešu FB<sub>2</sub> i FB<sub>1</sub> primenjen UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretman u trajanju od 90 min, tako dobijena reakciona smeša sa intermedijerima razgradnje takođe nije dovela do efekata na rast što je najverovatnije posledica nastajanja intermedijera koji nisu citotoksični prema ovoj ćelijskoj liniji (stubić 4).



Slika 4.35. Citotoksična aktivnost FB<sub>2</sub> (0,0687 μmol/dm<sup>3</sup>) i njegovih reakcionih smeša nastalih primenom različitih tretmana na Neuro-2a ćelijskoj liniji: 1) FB<sub>2</sub> (bez tretmana), 2) UV fotoliza (posle 90 min ozračivanja), 3) UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (posle 90 min ozračivanja; c(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) = 0,140 mmol/dm<sup>3</sup>), 4) FB<sub>2</sub> u prisustvu FB<sub>1</sub> (1,39 μmol/dm<sup>3</sup>) pri UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (posle 90 min ozračivanja; c(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) = 0,140 mmol/dm<sup>3</sup>).  
pH pri svim tretmanima je bio ~8.

Slično kao i kod prethodna dva fumonizina, tako i kod FB<sub>3</sub>, nije primećena značajna osetljivost Neuro-2a ćelijske linije kako na standardni rastvor FB<sub>3</sub>, tako ni na intermedijere koji su nastali nakon UV/TiO<sub>2</sub> Wachkerr tretmana (slika 4.31, plavi stubići). Ispitivanjem citotoksičnosti standardnog rastvora FB<sub>3</sub>, zabeležena je manja inhibicija rasta Neuro-2a ćelijske linije (6%), dok je nakon tretmana taj procenat nešto veći (8%).

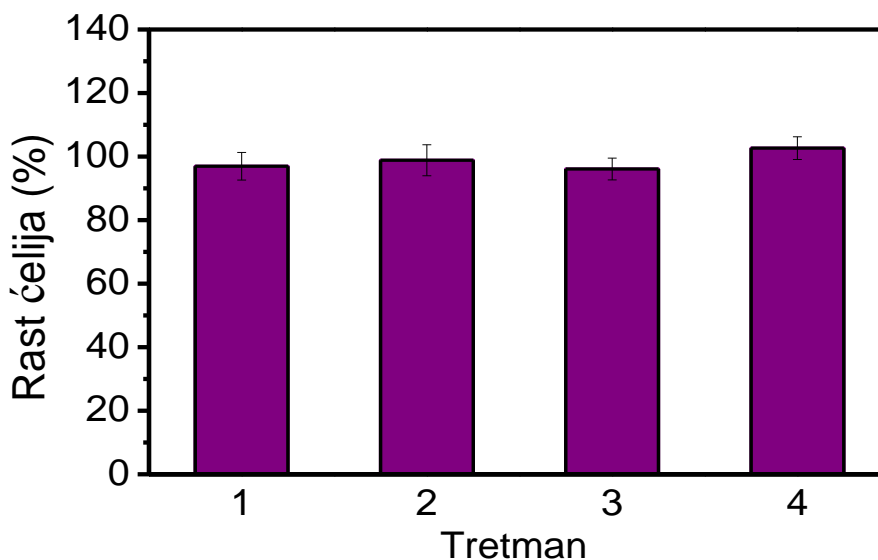
**Procena citotoksičnosti na MRC-5 ćelijskoj liniji.** Kada se uporede rezultati dobijeni za procenu citotoksičnosti  $\text{FB}_1$ , kao i smeše  $\text{FB}_1$  i intermedijera koji su nastali tokom ispitivanih tretmana fotorazgradnje, uočena je manja stimulacija rasta, ali u većini slučajeva nije bilo uticaja na rast ćelija (slika 4.36). Prilikom ispitivanja uticaja standardnog rastvora  $\text{FB}_1$  na rast MRC-5 ćelijske linije (stubić 1), kao i nakon UV tretmana (stubić 2), rast ćelija je bio na nivou kontrole. Nakon primene UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  tretmana, kao i fotokatalize, zabeležena je stimulacija rasta ćelija od 5% (stubić 3), odnosno 9% (stubić 5). Manja inhibicija ćelijskog rasta je uočena nakon UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  tretmana (3%, stubić 4).



Slika 4.36. Citotoksična aktivnost  $\text{FB}_1$  ( $0,139 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) i njegovih reakcionih smeša nastalih primenom različitih tretmana na MRC-5 ćelijskoj liniji: 1)  $\text{FB}_1$  (bez tretmana), 2) UV fotoliza (posle 180 min ozračivanja), 3) UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (posle 180 min ozračivanja;  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,278 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ), 4) UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (posle 180 min ozračivanja;  $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 0,140 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) i 5) fotokatalitička razgradnja uz dodatak  $\text{TiO}_2$  Wackherr (posle 60 min ozračivanja;  $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ). pH pri svim tretmanima je bila  $\sim 8$ .

Slično, i pri ispitivanju citotoksičnosti  $\text{FB}_2$  i njegovih intermedijera na MRC-5 ćelijsku liniju uglavnom je uočen ujednačen ćelijski rast koji se kretao od 96–103% (slika 4.37). Pri proceni toksičnosti standardnog rastvora  $\text{FB}_2$ , kao što je već rečeno, uočena je manja inhibicija rasta (3%, stubić 1), kao i u slučaju UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  tretmana (4%, stubić 3). Primenom tretmana direktne UV fotolize u reakcionoj smeši nije uočena značajna promena

u rastu MRC-5 ćelija (stubić 2). Interesantno je zapaziti da se jedino kod MRC-5 ćelijske linije javlja stimulacija rasta (3%) nakon UV/ $S_2O_8^{2-}$  tretmana smeše  $FB_1$  i  $FB_2$  (stubić 4).



Slika 4.37. Citotoksična aktivnost  $FB_2$  ( $0,0687 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) i njegovih reakcionih smeša nastalih primenom različitih tretmana: 1)  $FB_2$  (bez tretmana), 2) UV fotoliza (posle 90 min ozračivanja), 3) UV/ $S_2O_8^{2-}$  (posle 90 min ozračivanja;  $c(S_2O_8^{2-}) = 0,140 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ), 4)  $FB_2$  u prisustvu  $FB_1$  ( $1,39 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ) pri UV/ $S_2O_8^{2-}$  (posle 90 min ozračivanja;  $c(S_2O_8^{2-}) = 0,140 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ) na MRC-5 ćelijskoj liniji.  $pH$  pri svim tretmanima je bila  $\sim 8$ .

Smeša nastala pri fotokatalitičkoj razgradnji  $FB_3$  bila je manje toksična prema MRC-5 ćelijama u poređenju sa standardnim rastvorom  $FB_3$  (slika 4.31, roze stubići). Naime, pre tretmana ćelijski rast je bio inhibiran 38%, dok je nakon fotokatalize UV/ $TiO_2$  Wachkerr tretmanom zabeležena inhibicija rasta od 10%. Dobijeni rezultati ukazuje da su nastali intermedijeri manje toksični od  $FB_3$ .

## 5. ZAKLJUČAK

Fumonizini su toksični i kancerogeni proizvodi plesni koji uglavnom kontaminiraju žitarice, kao i hranu od žitarica. Oni predstavljaju značajan zdravstveni rizik za ljude i životinje. U novijim istraživanjima utvrđeno je njihovo prisustvo u vodi, kao i mogućnost produkcije fumonizina u vodenoj sredini. Obzirom na potencijalnu opasnost ukoliko se fumonizini nađu u vodi, veoma je važno posvetiti pažnju razvoju metoda za njihovo uklanjanje. Napredni procesi oksidacije su se pokazali kao efikasni procesi za prečišćavanje voda koje sadrže zagađujuće materije pri čemu najčešće dolazi do njihove potpune mineralizacije. Zbog toga je predmet istraživanja ove doktorske disertacije bila direktna i indirektna fotoliza fumonizina primenom UV i SS zračenja, kao i fotokataliza u cilju njihovog uklanjanja iz vodene sredine. Procena toksičnosti standardnih rastvora fumonizina, kao i smeša nastalih nakon različitih postupaka fotolize i fotokatalize izvršena je *in vitro* upotrebom četiri ćelijske linije, poreklom od različitih tkiva sisara. Na osnovu postignutih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci.

Praćenjem stabilnosti vodenih rastvora fumonizina u mraku, ustanovljeno je da je FB<sub>1</sub> stabilan u vremenskom periodu dužem od 500 dana, a FB<sub>2</sub> u periodu dužem od 150 dana (koliko je trajalo ispitivanje). Ovo ukazuje na neophodnost razvoja efikasne metode za njihovo uklanjanje iz životne sredine.

Obzirom da je pH-vrednost različita u zavisnosti od tipa vode (zbog različitog matriksa), pre svega je ispitan uticaj pH-vrednosti (u opsegu od 4,0 do 10,0) na efikasnost direktne fotolize FB<sub>1</sub> primenom UV i SS zračenja. Nađeno je da sa smanjenjem početne pH-vrednosti reakcione smeše dolazi do povećanja u efikasnosti razgradnje FB<sub>1</sub>, pri čemu je efikasnost najveća pri pH 4,0, a najmanja pri pH 10,0 primenom obe vrste zračenja. Međutim, primenom UV zračenja efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> pri istom pH je znatno viša, na primer pri pH 4,0 prividna konstanta brzine razgradnje je oko tri puta viša primenom UV zračenja nego primenom SSZ, dok je pri pH 10,0 čak oko osam puta viša. Obzirom da su fumonizini termostabilna jedinjenja zaključeno je da je efikasno uklanjanje FB<sub>1</sub> posledica samo fotolize, a ne i hidrolize. Pri ispitivanju efikasnosti direktne fotolize FB<sub>2</sub> pri pH 8,0 uz primenu UV zračenja nađeno je da je efikasnost razgradnje oko dva puta niža nego u slučaju FB<sub>1</sub>. Nadalje je ispitan uticaj sinergističkog dejstva FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub> pri pH 8,0 na

efikasnost direktne fotolize primenom UV i SSZ. Primenom UV zračenja sinergistički efekat dovodi do sporije razgradnje FB<sub>1</sub>, dok se FB<sub>2</sub> razgrađuje brže u odnosu kada se oni razgrađuju pojedinačno. Primenom SSZ za razgradnju smeše FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub>, dobijene su kinetičke krive nepravilnog oblika, što je verovatno posledica sinergističkog dejstva ova dva fumonizina i pojave intermedijera tokom razgradnje koji se nisu hromatografski razdvojili od pikova FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub>.

U cilju povećanja efikasnosti razgradnje fumonizina, nakon direktne, ispitana je efikasnost i indirektna fotolize fumonizina u ultračistoj vodi uz korišćenje UV i SS zračenja u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kao i (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Pri primeni UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana prvo je ispitan uticaj početnih koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, u opsegu od 50 do 200 puta većem od koncentracije FB<sub>1</sub> tj. od 0,074 do 0,278 mmol/dm<sup>3</sup>. Nađeno je da pri pH 8,0 efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> raste u celom ispitivanom koncentracionom opsegu, dok pri pH 4,0 dostiže maksimum pri 0,147 mmol/dm<sup>3</sup>, da bi sa daljim povećanjem koncentracije (0,278 mmol/dm<sup>3</sup>) počela da opada. Ovakav uticaj pH na efikasnost UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana je verovatno posledica uticaja pH-vrednosti na redoks potencijal •OH-radikala (koji nastaju pri fotolizi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) i koji je veći u kiseloj nego u alkalnoj sredini. Iako se pri početnom pH 8,0 FB<sub>1</sub> nešto sporije razgrađuje u poređenju sa pH 4,0, efikasnost razgradnje je dovoljno velika tako da se ovi uslovi tretmana mogu primeniti na različite tipove voda bez podešavanja pH. U poređenju sa direktnom fotolizom, efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pri pH 8,0 je preko dva puta veća u prvih 60 min ozračivanja. Međutim, pri pH 4,0 doprinos direktne fotolize ukupnoj efikasnosti je nešto veći tako da je primenom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana efikasnost razgradnje za 1,4 do 1,7 puta viša (u zavisnosti od koncentracije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) nego primenom direktne fotolize u prvih 20 min ozračivanja. Isto tako je ispitana i efikasnost razgradnje FB<sub>2</sub> i FB<sub>3</sub> pri optimalnim uslovima razgradnje primenom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana. Nađeno je da efikasnost razgradnje fumonizina opada u sledećem nizu FB<sub>1</sub> > FB<sub>3</sub> ≥ FB<sub>2</sub> što je verovatno posledica strukturnih razlika, iako su one male. Međutim, u slučaju primene SSZ/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> je niža u poređenju sa direktnom fotolizom (oko tri puta nakon 180 min ozračivanja).

I u slučaju primene UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana za razgradnju FB<sub>1</sub> ispitan je uticaj koncentracije persulfata u sličnom koncentracionom opsegu, kao i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nađeno je da pri pH 8,0, sa povećanjem koncentracije persulfata do 0,140 mmol/dm<sup>3</sup> dolazi do povećanja efikasnosti razgradnje FB<sub>1</sub>, da bi sa daljim povećanjem do 0,280 mmol/dm<sup>3</sup> efikasnost razgradnje ostala praktično ista. Sličan uticaj koncentracije persulfata zapažen je i pri pH

4,0 s tim što je efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> u celom opsegu koncentracija viša nego pri pH 8,0. U poređenju sa direktnom fotolizom, efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> u prisustvu S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> pri pH 8,0 je preko dva puta veća u prvih 60 min ozračivanja pri višim koncentracijama persulfata, tj. efikasnost je slična onoj u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Međutim, pri pH 4,0 efikasnost razgradnje primenom UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana (pri višim koncentracijama S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) je oko osam puta viša u odnosu na direktnu fotolizu. U slučaju primene SSZ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> je praktično ista kao i pri direktnoj fotolizi, što ukazuje da se u ovom slučaju odigrava samo direktna fotoliza. Isto tako je ispitana i efikasnost razgradnje FB<sub>2</sub> pri optimalnim uslovima primenom UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana. Nađeno je da u ovom slučaju dolazi do potpune razgradnje FB<sub>2</sub> u toku 90 min ozračivanja, tj. da je UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretman najefikasniji u poređenju sa direktnom fotolizom i UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmanom. Međutim, u slučaju primene UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana dolazi do značajne promene pH tokom razgradnje (sa pH 8,1 se smanji na 3,9), što verovatno utiče na povećanje efikasnosti indirektno fotolize.

Iako je primenom UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana postignuta viša efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> u odnosu na UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, primenom UV zračenja dolazi do razlaganja S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> na sulfatne jone, dok se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> razlaže na vodu, što je mnogo bezbednije po životnu sredinu. Obzirom da između primenjenih optimalnih koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,278 mmol/dm<sup>3</sup>) i S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (0,140 mmol/dm<sup>3</sup>) pri prirodnom pH, nema značajne razlike u efikasnosti razgradnje, može se zaključiti da je pogodnije da se fotoliza izvodi u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Značajan sinergistički efekat je zapažen između FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub> tokom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, odnosno UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana. Naime, brzina razgradnje oba fumonizina je značajno manja kada su u smeši, u odnosu na brzinu kada se razgrađuju pojedinačno, pri čemu je ovaj sinergistički efekat posebno izražen tokom UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana. Isto tako je utvrđeno da je sinergistički efekat u većoj meri izražen pri indirektnoj nego pri direktnoj fotolizi.

U cilju proučavanja efikasnosti fotokatalitičke razgradnje fumonizina, ispitana su tri katalizatora: TiO<sub>2</sub> Degussa P25, TiO<sub>2</sub> Wackherr i ZnO, pri čemu je u ovom istraživanju samo TiO<sub>2</sub> Wackherr našao svoju primenu. Naime, u slučaju ostala dva katalizatora, došlo je do potpune adsorpcije FB<sub>1</sub> u slučaju TiO<sub>2</sub> Degussa P25, odnosno 90% u slučaju ZnO, što je verovatno posledica strukture nanomaterijala, specifične površine, velične pora i pH<sub>pzc</sub>. Primenom fotokatalitičkog tretmana sa TiO<sub>2</sub> Wackerr FB<sub>1</sub> i FB<sub>3</sub> se efikasno razgrađuju (efikasnije i od direktne i indirektno fotolize), dok se FB<sub>2</sub> adsorbuje na površini ovog katalizatora. Adsorpcija FB<sub>2</sub> je verovatno posledica velikog smanjenja pH-vrednosti

(sa 8,3 se smanji na 3,5 u periodu sonifikovanja), što nije slučaj sa FB<sub>1</sub> i FB<sub>3</sub>. Imajući u vidu da je nakon tretmana potrebno odvojiti fumonizin od fotokatalizatora, a da je zapažen problem adsorpcije fumonizina na katalizatoru, može se zaključiti da je za uklanjanje fumonizina iz vodene sredine pogodnije koristiti indirektnu fotolizu iako je efikasnost nešto manja.

Pri ispitivanju uticaja matriksa različitih tipova voda (UČV, česmenska, dunavska i podzemna) na efikasnost razgradnje FB<sub>1</sub> zapaženo da se efikasnost razgradnje menja u zavisnosti od tipa vode, pri čemu je najveća brzina razgradnje zabeležena u dunavskoj vodi, a najniža u UČV kada se primenjuje direktna UV fotoliza. Međutim, ukoliko se razgradnja FB<sub>1</sub> vrši primenom UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ili UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> tretmana u tom slučaju efikasnost razgradnje je najveća u UČV, dok ostale vode pokazuju inhibitorški uticaj. Sličan uticaj na efikasnost razgradnje je primećen i pri dodatku pojedinih katjona, anjona i huminske kiseline koji se u analiziranim vodama nalaze u najvišim koncentracijama. Tako, dodatak anjona (hlorid, nitrat, sulfat) i huminske kiseline u UČV, dovodi do povećanja efikasnosti razgradnje u procesu direktne UV fotolize, osim HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> koji inhibira razgradnju FB<sub>1</sub>. U prisustvu anjona i huminske kiseline nastaju različite radikalske vrste i dolazi do povećanja jonske sile što ubrzava razgradnju fumonizina. Dodatak katjona (kalcijum i magnezijum) u UČV dovodi do inhibicije razgradnje verovatno zbog formiranja kompleksa sa FB<sub>1</sub>. U slučaju primene UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana za razgradnju FB<sub>1</sub> prisustvo svih ispitivanih katjona, anjona i huminske kiseline uzrokuju inhibiciju razgradnje. Inhibitorski uticaj anjona i huminske kiseline je verovatno posledica što se ponašaju kao hvatači slobodnih radikala, dok katjoni i u ovom slučaju verovatno grade komplekse sa FB<sub>1</sub>. U uzorcima simulirane dunavske, česmenske i podzemne vode zapažena je veća efikasnost direktne UV fotolize FB<sub>1</sub> u poređenju sa razgradnjom u UČV, kao i u odnosu na ostale ispitivane tipove voda. Međutim, u slučaju primene UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana u simuliranim vodama, efikasnost razgradnje je znatno niža u odnosu na UČV, kao i u odnosu na ostale ispitivane tipove voda. Ovo je verovatno posledica prisustva i drugih komponenti matriksa koje utiču na efikasnost razgradnje, a koje nisu bile predmet ispitivanja.

Određivanjem *in vitro* citotoksične aktivnosti standardnih rastvora fumonizina, kao i nastalih intermedijera tokom UV fotolize, kao i indirektno fotolize i fotokatalize utvrđeno je da je BHK ćelijska linija bubrega hrčka bila najosetljivija na fumonizine, posebno na FB<sub>2</sub> i FB<sub>3</sub>, kao i na njihove proizvode razgradnje.



U okviru ove doktorske disertacije prvi put su objavljeni rezultati ispitivanja *in vitro* toksičnosti FB<sub>1</sub>, FB<sub>2</sub> i FB<sub>3</sub> na ćelijskim linijama i dobijene su IC<sub>50</sub> vrednosti na BHK ćelijskoj liniji bubrega hrčka.

Uporednim praćenjem produkata razgradnje i toksičnosti, bilo je moguće dobiti podatke o mogućim nosiocima toksičnosti. Takođe, bilo je moguće identifikovati fotolitičke i fotokatalitičke procese i intermedijere koji dovode do formiranja intermedijera koji su manje toksični od standardnih rastvora fumonizina.

Osetljivost svih ćelijskih linija je potvrđena detekcijom toksičnosti nakon primene različitih fotolitičkih i fotokatalitičkih procesa, kao i u slučaju smanjene efikasnosti katalitičkog procesa kod tretmana smeše FB<sub>1</sub> i FB<sub>2</sub> i primenom UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, kada je toksičnost detektovana i na najmanje osetljivoj Neuro-2a ćelijskoj liniji.

Ova istraživanja imaju za rezultat značajne podatke o fotohemijskom ponašanju fumonizina B serije u vodenoj sredini, kao i o *in vitro* toksičnosti fumonizina i intermedijera nastalih tokom njihove fotorazgradnje. Takođe, rezultati ovih istraživanja daju uvid o uticaju matriksa prirodnih voda na efikasnost razgradnje fumonizina i značajni su za razvoj tehnoloških metoda prečišćavanja vode od fumonizina kao potencijalno kancerogenih mikotoksina koji mogu lako dospeti u vodenu sredinu.

## 6. LITERATURA

1. Abbas, H.K., Mirocha, C.J., Rosiles, R., Carvajal, M. (1988) Effect of tortilla-preparation process on aflatoxins B<sub>1</sub> and B<sub>2</sub> in corn. *Mycotoxin Res.*, 4: 33–36.
2. Abbas, H.K., Duke, S.O., Tanaka, T. (1993) Phytotoxicity of fumonisins and related compounds. *J. Toxicol. Toxin Rev.*, 12: 225–251.
3. Abbas, H.K., Shier, W.T., Seo, J.A., Lee, Y.W., Musser, S.M. (1998) Phytotoxicity and cytotoxicity of the fumonisin C and P series of mycotoxins from *Fusarium spp.* fungi. *Toxicon*, 36: 2033–2037.
4. Abd Alla, E.-S.A.M. (1997) Zearalenone: Incidence, toxigenic fungi and chemical decontamination in Egyptian cereals. *Food/Nahrung*, 41: 362–365.
5. Abramović, B.F., Šojic, D.V. (2010) TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of herbicides in aqueous solution, u: I.A. Urboniene (Ed.), *A Review, Desalination: Methods, Cost and Technology*, Nova Science Publishers, Inc., New York, str. 117–142.
6. Abramović, B.F., Banić, N.D., Šojić, D.V. (2010) Degradation of thiacloprid in aqueous solution by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments. *Chemosphere*, 81: 114–119.
7. Abramović, B.F., Despotović, V.N., Šojić, D.V., Orčić, D.Z., Csanádi, J.J., Četojević-Simin, D.D. (2013) Photocatalytic degradation of the herbicide clomazone in natural water using TiO<sub>2</sub>: Kinetics, mechanism, and toxicity of degradation products. *Chemosphere*, 93: 166–171.
8. Abramović, B., Jakšić, S., Dabić, I. (2017) Mikotoksini u prirodnim vodama i mogućnosti njihovog uklanjanja. *Ecologica*, 24: 981–986
9. Abuagela, M.O., Iqdiyam, B.M., Mostafa, H., Gu, L., Smith, M.E., Sarnoski, P.J. (2018). Assessing pulsed light treatment on the reduction of aflatoxins in peanuts with and without skin. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 53: 2567–2575.
10. Afsah-Hejri, L., Hajeb, P., Ehsani, R. J. (2020) Application of ozone for degradation of mycotoxins in food: A review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 19: 1777–1808.
11. Agriopoulou, S., Koliadima, A., Karaiskakis, G., Kapolos, J. (2016) Kinetic study of aflatoxins' degradation in the presence of ozone. *J. Food Control*, 61: 221–226.
12. Aiko, V., Mehta, A. (2015) Occurrence, detection and detoxification of mycotoxins. *J. Biosci.*, 40: 943–954.
13. Aiko, V., Edamana, P., Mehta, A. (2015) Decomposition and detoxification of aflatoxin B<sub>1</sub> by lactic acid. *J. Sci. Food Agric.*, 96: 1959–1966.
14. Akpan, U.G., Hameed, B.H. (2009) Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *J. Hazard. Mater.*, 170: 520–529.
15. Alberts, J.F., Gelderblom, W.C.A., Botha, A., van Zyl, W.H. (2009) Degradation of aflatoxin B<sub>1</sub> by fungal laccase enzymes. *Int. J. Food Microbiol.*, 135: 47–52.
16. Alberts, J.F., Lilly, M., Rheeder, J.P., Burger, H.-M., Shephard, G.S., Gelderblom, W.C.A. (2017) Technological and community-based methods to reduce mycotoxin exposure. *Food Control*, 73: 101–109.
17. Alexandre, A.P.S., Castanha, N., Calori-Domingues, M.A., Augusto, P.E.D. (2017) Ozonation of whole wheat flour and wet milling effluent: Degradation of

- deoxynivalenol (DON) and rheological properties. *J. Environ. Sci. Heal B*, 52: 516–524.
18. Alexandre, A.P.S., Castanha, N., Costa, N.S., Santos, A.S., Badiale-Furlong, E., Augusto, P.E.D., Calori-Domingues, M.A. (2019) Ozone technology to reduce zearalenone contamination in whole maize flour: degradation kinetics and impact on quality. *J. Sci. Food Agric.*, 99: 6814–6821.
  19. Al-gabr, H.M., Zheng, T., Yu, X. (2014) Occurrence and quantification of fungi and detection of mycotoxigenic fungi in drinking water in Xiamen City, China. *Sci. Total Environ.*, 466-467: 1103–1111.
  20. AlHamedi, F.H., Rauf, M.A., Ashraf, S.S. (2009) Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Desalination*, 239: 159–166.
  21. Altuğ, T., Yousef, A.E., Marth, E.H. (1990) Degradation of aflatoxin B<sub>1</sub> in dried figs by sodium bisulfite with or without heat, ultraviolet energy or hydrogen peroxide. *J. Food Prot.*, 53: 581–582.
  22. Aly, S. E., Abdel-Galil, M. M., Abdel-Wahhab, M. A. (2004) Application of adsorbent agents technology in the removal of aflatoxin B<sub>1</sub> and fumonisin B<sub>1</sub> from malt extract. *Food Chem. Toxicol.*, 42: 1825–1831.
  23. Applebaum, R.S., Marth, E.H. (1982) Inactivation of aflatoxin M<sub>1</sub> in milk using hydrogen peroxide and hydrogen peroxide plus riboflavin or lactoperoxidase. *J. Food Prot.*, 45: 557–560.
  24. Arefin S., Sarker A.H., Islam A., Harun-Ur-Rashid, Islam N. (2017) Use of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in raw cow's milk preservation. *J. Adv. Vet. Anim. Res.*, 4: 371–377.
  25. Armstrong, D.A., Huie, R.E., Koppenol, W.H., Lyman, S.V., Merényi, G., Neta, P., Ruscica, B., Stanbury, D.M., Steenken, S., Wardman, P. (2015) Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87: 1139–1150.
  26. Assatarakul, K., Churey, J. J., Manns, D.C., Worobo, R.W. (2012) Patulin reduction in apple juice from concentrate by uv radiation and comparison of kinetic degradation models between apple juice and apple cider. *J. Food Prot.*, 75: 717–724.
  27. Aziz, N.H., Attia, E.-S.A., Farag, S.A. (1997) Effect of gamma-irradiation on the natural occurrence of *Fusarium* mycotoxins in wheat, flour and bread. *Nahrung* 41: S. 34-37.
  28. Babič, M., Gunde-Cimerman, N., Vargha, M., Tischner, Z., Magyar, D., Veríssimo, C., Sabino, R., Viegas, C., Meyer, W., Brandão, J. (2017) Fungal contaminants in drinking water regulation? A tale of ecology, exposure, purification and clinical relevance. *Int. J. Environ. Res. Public Health.*, 14: No 636.
  29. Bai, X., Sun, C., Liu, D., Luo, X., Li, D., Wang, J., Wang, N., Chang, X., Zong, R., Zhu, Y. (2017) Photocatalytic degradation of deoxynivalenol using graphene/ZnO hybrids in aqueous suspension. *Appl. Catal. B*, 204: 11–20.
  30. Bakutis, B., Baliukoniene, V., Paškevičius, A. (2005) Use of biological method for detoxification of mycotoxins, *Bot. Lith.*, 7: 123–129.
  31. Banu, N., Malaikumar. B., Pavithra. S. (2016) Enumeration of terrestrial mycobiota and aflatoxin in drinking water. *Asian Jr. of Microbiol. Biotech. Env. Sc.*, 18: 207–217.

32. Bata, A., Lásztity, R. (1999) Detoxification of mycotoxin-contaminated food and feed by microorganisms. *Trends Food Sci. Technol.*, 10: 223–228.
33. Baxendale, J.H., Wilson, J.A. (1957) The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Trans. Faraday Soc.*, 53: 344–356.
34. Benedetti, R., Nazzi, F., Locci, R., Firrao, G. (2006) Degradation of fumonisin B<sub>1</sub> by a bacterial strain isolated from soil. *Biodegradation*, 17: 31–38.
35. Bennett, J.W., Klich, M. (2003) Mycotoxins. *Clin. Microbiol. Rev.*, 16: 497–516.
36. Binder, E.M. (2007) Managing the risk of mycotoxins in modern feed production. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 137: 149–166.
37. Böhm, J., Grajewski, J., Asperger, H., Cecon, B., Rabus, B., Razzazi, E. (2000) Study on biodegradation of some A- and B-trichothecenes and ochratoxin A by use of probiotic microorganisms. *Mycotoxin Res.*, 16: 70–74.
38. Boonen, J., Malysheva, S.V., Taevernier, L., Diana Di Mavungu, J., De Saeger, S., De Spiegeleer, B. (2012) Human skin penetration of selected model mycotoxins. *Toxicology*, 301: 21–32.
39. Bošković, G. (2007) Heterogena kataliza u teoriji i praksi. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
40. Bräse, S., Encinas, A., Keck, J., Nising, C.F. (2009) Chemistry and biology of mycotoxins and related fungal metabolites. *Chem. Rev.*, 109: 3903–3990.
41. Braun, M.S., Wink, M. (2018) Exposure, occurrence, and chemistry of fumonisins and their cryptic derivatives. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 17: 769–791.
42. Bretz, M., Beyer, M., Cramer, B., Knecht, A., Humpf, H.-U. (2006). Thermal degradation of the *Fusarium* mycotoxin deoxynivalenol. *J. Agric. Food Chem.*, 54: 6445–6451.
43. Bryden, W.L. (2012) Mycotoxin contamination of the feed supply chain: Implications for animal productivity and feed security, *Anim. Feed Sci. Technol.*, 173: 134–158.
44. Bucheli, T.D., Wettstein, F.E., Hartmann, N., Erbs, M., Vogelgsang, S., Forrer, H.-R., Schwarzenbach, R.P. (2008) *Fusarium* mycotoxins: Overlooked aquatic micropollutants? *Agric. Food Chem.*, 56: 1029–1034.
45. Bullerman, L.B., Bianchini, A. (2007) Stability of mycotoxins during food processing. *Int. J. Food Microbiol.*, 119: 140–146.
46. Burrows, H. D., Canle L, M., Santaballa, J. A., Steenken, S. (2002) Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *J. Photochem. Photobiol. B*, 67: 71–108.
47. Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B. (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ ) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17: 513–886.
48. Bytesnikova, Z., Adam, V., Richtera, L. (2021) Graphene oxide as a novel tool for mycotoxin removal. *Food Control*, 121: No 107611.
49. Cabral, D., Fernández Pinto, V.E. (2002) Fungal spoilage of bottled mineral water. *Int. J. Food Microbiol.*, 72: 73–76.
50. Calado, T., Venâncio, A., Abrunhosa, L. (2014) Irradiation for mold and mycotoxin control: A review. *Comp. Rev. Food Sci. Food Safety*, 13: 1049–1061 (i reference u njemu).

51. Calado, T., Fernández-Cruz, M. L., Cabo Verde, S., Venâncio, A., Abrunhosa, L. (2018) Gamma irradiation effects on ochratoxin A: Degradation, cytotoxicity and application in food. *Food Chem.*, 240: 463–471.
52. Cao, J., Zhang, H., Yang, Q., Ren, R. (2013) Efficacy of *Pichia caribbica* in controlling blue mold rot and patulin degradation in apples. *Int. J. Food Microbiol.*, 162: 167–173.
53. Castelo, M.M., Katta, S.K., Sumner, S.S., Hanna, M.A., Bullerman, L.B. (1998) Extrusion cooking reduces recoverability of fumonisin B<sub>1</sub> from extruded corn grits. *J. Food Sci.*, 63: 696–698.
54. Cataldo, F. (2008) Ozone decomposition of patulin - A micotoxin and food contaminant. *Ozone Sci. Eng.*, 30: 197–201.
55. Cazzaniga, D., Basilico, J.C., Gonzalez, R.J., Torres, R.L., de Greef, D.M. (2001) Mycotoxins inactivation by extrusion cooking of corn flour. *Lett. Appl. Microbiol.*, 33: 144–147.
56. Chan, K.H., Chu, W. (2005) Effect of humic acid on the photolysis of the pesticide atrazine in a surfactant-aided soil-washing system in acidic condition. *Water Res.*, 39: 2154–2166.
57. Chandra, S., Patras, A., Pokharel, B., Bansode, R. R., Begum, A., Sasges, M. (2017) Patulin degradation and cytotoxicity evaluation of UV irradiated apple juice using human peripheral blood mononuclear cells. *J. Food Process Eng.*, 40: E12586.
58. Chaplin, B.P., Roundy, E., Guy, K.A., Shapley, J.R., Werth, C.J. (2006) Effects of natural water ions and humic acid on catalytic nitrate reduction kinetics using an alumina supported Pd–Cu catalyst. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 3075–3081.
59. Chelkowski, J., Goliński, P., Godlewska, B., Radomska, W., Szebiotko, K., Wiewiórowska, M. (1981) Mycotoxins in cereal grain. Part IV. Inactivation of ochratoxin A and other mycotoxins during ammoniation. *Food/Nahrung*, 25: 631–637.
60. Chen, G. (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.*, 38: 11–41.
61. Chen, X.Y., Wang, W.P., Zhu, F.X., Hong, C.L., Xue, Z.Y. (2010) Study on the degradation of AO7 by UV/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> system: Kinetics and pathways. *Environ. Sci.*, 31: 1533–1537.
62. Chen, Y., Zhang, K., Zuo, Y. (2013) Direct and indirect photodegradation of estriol in the presence of humic acid, nitrate and iron complexes in water solutions. *Sci. Total Environ.* 463–464: 802–809.
63. Chilaka, C., De Boevre, M., Atanda, O., De Saeger, S. (2017) The status of *Fusarium* mycotoxins in sub-saharan Africa: A review of emerging trends and post-harvest mitigation strategies towards food control. *Toxins*, 9: No 19.
64. Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E. (2000) Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art. *Water Res.*, 34: 366–377.
65. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C. (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.*, 44: 2997–3027.
66. Chowdhury, R.R., Charpentier, P.A., Ray, M.B. (2011). Photodegradation of 17 $\beta$ -estradiol in aquatic solution under solar irradiation: Kinetics and influencing water parameters. *J. Photochem. Photobiol. A*, 219: 67–75.

67. Chu, W. (2001) Modeling the quantum yields of herbicide 2,4-D decay in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Chemosphere*, 44: 935–941.
68. Ciegler, A., Lillehoj, E.B., Peterson, R.E., Hall, H.H. (1966) Microbial detoxification of aflatoxin. *App. Microbiol.*, 14: 934–939.
69. Clavero, M.R.S., Huno, Y.-C., Beuchat, L.R., Nakayama, T. (1993) Separation of aflatoxin-contaminated kernels from sound kernels by hydrogen peroxide treatment. *J. Food Prot.*, 56: 130–133.
70. Corin, N., Backlund, P., Kulovaara, M. (1996) Degradation products formed during UV-irradiation of humic waters. *Chemosphere*, 33(2): 245–255.
71. Creppy, E.E., Chiarappa, P., Baudrimont, I., Borracci, P., Moukha, S., Carratù, M.R. (2004) Synergistic effects of fumonisin B<sub>1</sub> and ochratoxin A: are in vitro cytotoxicity data predictive of in vivo acute toxicity? *Toxicology*, 201: 115–123.
72. Crittenden, J.C., Hu, S., Hand, D.W., Green, S.A. (1999) A kinetic model for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Res.*, 33: 2315–2328.
73. Cuerda-Correa, E.M., Alexandre-Franco, M.F., Fernández-González, C. (2019) Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water*, 12: No 102.
74. Četojević-Simin, D.D., Velićanski, A.S., Cvetković, D.D., Markov, S.L., Mrđanović, J. Ž., Bogdanović, V.V., Šolajić, S.V. (2012). Bioactivity of lemon balm kombucha. *Food and Bioproc. Techn.*, 5: 1756–1765.
75. Čolović, R., Puvača, N., Cheli, F., Avantaggiato, G., Greco, D., Đuragić, O., Kos, J., Pinotti, L. (2019) Decontamination of mycotoxin-contaminated feedstuffs and compound feed. *Toxins*, 11: No 617.
76. D'Ovidio, K.L., Trucksess, M.W., Devries, J.W.G., Bean, G. (2007) Effects of irradiation on fungi and fumonisin B<sub>1</sub> in corn, and of microwave-popping on fumonisins in popcorn. *Food Addit. Contam.*, 24: 735–743.
77. da Rocha, M.E.B., Freire, F. da C.O., Erlan Feitosa Maia, F., Izabel Florindo Guedes, M., Rondina, D. (2014) Mycotoxins and their effects on human and animal health. *Food Control*, 36: 159–165.
78. Dabić, D., Babić, S., Škorić, I. (2019) The role of photodegradation in the environmental fate of hydroxychloroquine. *Chemosphere*, 230: 268–277.
79. Daković, A., Tomašević-Čanović, M., Rottinghaus, G. E., Matijašević, S., Sekulić, Ž. (2007) Fumonisin B<sub>1</sub> adsorption to octadecyldimethylbenzyl ammonium-modified clinoptilolite-rich zeolitic tuff. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 105: 285–290.
80. Dall'Asta, C., Battilani, P. (2016) Fumonisin and their modified forms, a matter of concern in future scenario? *World Mycotoxin J.*, 9: 727–739.
81. Dall'Asta, C., Falavigna, C., Galaverna, G., Battilani, P. (2012) Role of maize hybrids and their chemical composition in *Fusarium* infection and fumonisin production. *J. Agric. Food Chem.*, 60: 3800–3808.
82. De Girolamo, A., Solfrizzo, M., Visconti, A. (2001) Effect of processing on fumonisin concentration in corn flakes. *J. Food Prot.*, 64: 701–705.
83. De la Cruz, N., Esquius, L., Grandjean, D., Magnet, A., Tungler, A., de Alencastro, L. F., Pulgarín, C. (2013) Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. *Water Res.*, 47: 5836–5845.

84. Despotović, V. (2014) Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih herbicida u vodenoj sredini. Doktorska disertacija. Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad.
85. Despotović, V.N., Abramović, B.F., Šojić, D.V., Kler, S.J., Dalmacija, M.B., Bjelica, L.J., Orčić, D.Z. (2012) Photocatalytic degradation of herbicide quinmerac in various types of natural water. *Water Air Soil Pollut.*, 223: 3009–3020.
86. Di Gregorio, M.C., Neeff, D.V.D., Jager, A.V., Corassin, C.H., Carão, Á.C. D.P., Albuquerque, R.D., Azevedo, A.C.D. Oliveira, C.A.F. (2014) Mineral adsorbents for prevention of mycotoxins in animal feeds. *Toxin Rev.*, 33: 125–135.
87. Diao, E., Li, X., Zhang, Z., Ma, W., Ji, N., Dong, H. (2015) Ultraviolet irradiation detoxification of aflatoxins. *Trends Food Sci. Technol.*, 42: 64–69.
88. Doyle, M.P., Applebaum, R.S., Brackett, R.E., Marth, E.H. (1982) Physical, chemical and biological degradation of mycotoxins in foods and agricultural commodities. *J. Food Prot.*, 45: 964–971.
89. Duvick, J. (2001) Prospects for reducing fumonisin contamination of maize through genetic modification. *Environ. Health Perspect.*, 109: 337–342.
90. Duvick, J., Rood, T., Moines, D., Wang, X. (1998) U.S. Patent 5 716 820.
91. EFSA – European Food Safety Authority (2016) Safety and efficacy of fumonisin esterase (FUMzyme®) as technological feed additive for all avian species. *EFSA J.*, 14: No 4617.
92. EFSA (2021) Titanium dioxide: E171 no longer considered safe when used as a food additive. *EFSA Journal, Scientific Opinion*, 19: 6585 <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2021.6585>. Pristupljeno: 29.10.2021.
93. Emídio, E.S., Calisto, V., de Marchi, M.R.R., Esteves, V.I. (2017) Photochemical transformation of zearalenone in aqueous solutions under simulated solar irradiation: Kinetics and influence of water constituents. *Chemosphere*, 169: 146–154.
94. EPA – Environmental Protection Agency (2004) Method 9060A Total Organic Carbon, <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/9060a.pdf>, Pristupljeno 25.12.2021.
95. Fanelli, F., Iversen, A., Logrieco, A. F., Mulè, G. (2013). Relationship between fumonisin production and FUM gene expression in *Fusarium verticillioides* under different environmental conditions. *Food Addit. Contam. Part A*, 30: 365–371.
96. FAO/WHO–World Health Organization (2002) Evaluation of certain mycotoxins in food, 56th report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives and Contaminants. *WHO Tech. Rep.*, 906: 16–27.
97. FDA (2021) Direct food substances affirmed as generally recognized as safe, Food and Drug Administration, Washington DC, USA, <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=184.1366&SearchTerm=hydrogen%20peroxide>. Pristupljeno 30.11.2021.
98. Feng, J., Shan, M., Du, H., Han, X., Xu, Z. (2008) In vitro adsorption of zearalenone by cetyltrimethyl ammonium bromide-modified montmorillonite nanocomposites. *Microporous Mesoporous Mater.*, 113: 99–105.
99. Finčur, N.L., Krstić, J.B., Šibul, F.S., Šojić, D.V., Despotović, V.N., Banić, N.D., Agbaba, J.R., Abramović, B.F. (2017) Removal of alprazolam from aqueous

- solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products. *Chem. Eng. J.*, 307: 1105–1115.
100. Flores, C.M., Domínguez, J.M., Díaz-De-León, J. (1999) Modelling and experimental comparison of the differential adsorption of B<sub>1</sub> and G<sub>1</sub> aflatoxins on mineral aluminosilicate surfaces. *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.*, 18: 213–220.
  101. Foulter, S.G., Trivedi, A.B., Kitabatake, N. (1994) Detoxification of citrinin and ochratoxin A by hydrogen peroxide. *J. AOAC Int.*, 77: 631–637.
  102. Freitas-Silva, O., Venâncio, A. (2010) Ozone applications to prevent and degrade mycotoxins: A review. *Drug Metab. Rev.*, 42: 612–620.
  103. Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D. (2010) TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Appl. Catal. B: Environ.*, 99: 398–406.
  104. Fromme, H., Gareis, M., Völkel, W., Gottschalk, C. (2016) Overall internal exposure to mycotoxins and their occurrence in occupational and residential settings – An overview. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 219: 143–165.
  105. Gao, Y., Gao, N., Deng, Y., Yang, Y., Ma, Y. (2012) Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. *Chem. Eng. Technol.*, 195-196: 248–253.
  106. Ge, M., Cao, C., Huang, J., Li, S., Chen, Z., Zhang, K.-Q., Al-Deyab, S.S., Lai, Y. (2016) A review of one-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructured materials for environmental and energy applications. *J. Mater. Chem. A*, 4: 6772–6801.
  107. Gelderblom, W.C., Jaskiewicz, K., Marasas, W.F., Thiel, P.G., Horak, R.M., Vlegaar, R., Kriek, N.P. (1988) Fumonisin–novel mycotoxins with cancer-promoting activity produced by *Fusarium moniliforme*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 54: 1806–1811.
  108. Gelderblom, W.C., Kriek, N.P., Marasas, W.F., Thiel, P.G. (1991) Toxicity and carcinogenicity of the *Fusarium moniliforme* metabolite, fumonisin B<sub>1</sub>, in rats. *Carcinogenesis*, 12: 1247–1251.
  109. Gelderblom, W.C.A., Cawood, M.E., Snyman, S.D., Vlegaar, R., Marasas, W.F.O. (1993) Structure-activity relationships of fumonisins in short-term carcinogenesis and cytotoxicity assays. *Food and Chem. Toxic.*, 31: 407–414.
  110. Ghanem, I., Orfi, M., Shamma, M. (2008) Effect of gamma radiation on the inactivation of aflatoxin B<sub>1</sub> in food and feed crops. *Braz. J. Microbiol.*, 39: 787–791.
  111. Gromadzka, K., Waśkiewicz, A., Goliński, P., Świetlik, J. (2009) Occurrence of estrogenic mycotoxin – Zearalenone in aqueous environmental samples with various NOM content. *Water Res.*, 43: 1051–1059.
  112. Gromadzka, K., Waśkiewicz, A., Goliński, P., Świetlik, J., Bocianowski, J. (2012) Dissolved organic carbon as an indicator of the presence of zearalenone in the aquatic environment. *World Mycotoxin J.*, 5: 357–364.
  113. Gromadzka, K., Waśkiewicz, A., Świetlik, J., Bocianowski, J., Goliński, P. (2015) Possible way of zearalenone migration in the agricultural environment. *Plant Soil Environ.*, 61: 358–363.
  114. Hameed, H.G. (1993) Extrusion and chemical treatments for destruction of aflatoxin in naturally-contaminated corn. Doktorska disertacija. Committee on nutritional sciences, The University of Arizona, Graduate College. Tucson, AZ .



115. Harrison, L.R., Colvin, B.M., Greene, J.T., Newman, L.E., Cole, L.E., Jr. (1990) Pulmonary edema and hydrothorax in swine produced by fumonisin B<sub>1</sub>, a toxic metabolite of *Fusarium moniliforme*. J. Vet. Diagn. Invest., 2: 217–221.
116. Hartmann, N., Erbs, M., Wettstein, F. E., Schwarzenbach, R. P., Bucheli, T. D. (2007) Quantification of estrogenic mycotoxins at the ng/L level in aqueous environmental samples using deuterated internal standards. J. Chromatogr. A, 1138: 132–140.
117. Hartmann, N., Erbs, M., Wettstein, F.E., Hörger, C.C., Vogelgsang, S., Forrer, H.-R., Schwarzenbach, R.P., Bucheli, T.D. (2008) Environmental exposure to estrogenic and other myco- and phytotoxins, Chimia, 62: 364–367.
118. Haschek, W.M., Voss, K.A. (2013) Mycotoxins, Chapter 39, Haschek, W.M., Rousseaux, C.G., Wallig, M.A., Eds., Haschek and Rousseaux's Handbook of Toxicologic Pathology. Third Edition. University of Illinois, Urbana, IL, USA, 2USDA Agricultural Research Service, Athens, GA, USA, str. 1197–1258.
119. Haschek, W.M., Gumprecht, L.A., Smith, G., Tumbleson, M.E., Constable, P.D. (2001) Fumonisin toxicosis in swine: an overview of porcine pulmonary edema and current perspectives. Environ Health Perspect., 109: 251–257.
120. Hatab, S., Yue, T., Mohamad, O. (2012a) Reduction of patulin in aqueous solution by *Lactic acid bacteria*. J. Food Sci., 77: M238–M241.
121. Hatab, S., Yue, T., Mohamad, O. (2012b) Removal of patulin from apple juice using inactivated *Lactic acid bacteria*. J. Appl. Microbiol., 112: 892–899.
122. Hedayati, M.T., Pasqualotto, A.C., Warn, P.A., Bowyer, P., Denning, D.W. (2007) *Aspergillus flavus*: human pathogen, allergen and mycotoxin producer. Microbiology, 153: 1677–1692.
123. Heinl, S., Hartinger, D., Thamhesl, M., Vekiru, E., Krska, R., Schatzmayr, G., Moll, W.-D., Grabherr, R. (2010) Degradation of fumonisin B<sub>1</sub> by the consecutive action of two bacterial enzymes. J. Biotechnol., 145: 120–129.
124. Henderson, J.C., Kreutzer, K.S., Schimidt, A.A., Smith, C.A., Hager, W.R. (1989) U.S. Patent 4 795 651.
125. Hendrich, S., Miller, K.A., Wilson, T.M., Murphy, P.A. (1993) Toxicity of *Fusarium proliferatum*-fermented nixtamalized corn-based diets fed to rats: Effect of nutritional status., J. Agric. Food Chem., 41: 1649–1654.
126. Herrmann, J.-M. (1999) Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal. Today, 53: 115–129.
127. Hippler, M. (2003) Photochemical kinetics: reaction orders and analogies with molecular beam scattering and cavity ring-down experiments. J. Chem. Educ., 80: 1074.
128. Hocking, A.D. (1997) Toxigenic *Aspergillus species*, u: Doyle, M.P., Beuchat, L.R., Montville, T.J., Eds., Food Microbiology, Fundamentals and Frontiers. ASM press, Washington, DC, str. 393–405.
129. Hoerger, C.C., Schenzel, J., Strobel, B.W., Bucheli, T.D. (2009) Analysis of selected phytotoxins and mycotoxins in environmental samples. Anal. Bioanal. Chem., 395:1261–1289.

130. Hojnik, N., Cvelbar, U., Tavčar-Kalcher, G., Walsh, J., Križaj, I. (2017) Mycotoxin decontamination of food: cold atmospheric pressure plasma versus “classic” decontamination. *Toxins*, 9: No 151.
131. Hooshmand, H., Klopfenstein, C.F. (1995) Effects of gamma irradiation on mycotoxin disappearance and amino acid contents of corn, wheat, and soybeans with different moisture contents. *Plant Foods Hum. Nutr.*, 47: 227–238.
132. Howard, P. (2002) Comparison of the toxicity of several fumonisin derivatives in a 28-day feeding study with female B6C3F1 mice. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 185: 153–165.
133. Huang, C.P., Dong, C., Tang, Z. (1993) Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13: 361–377.
134. Huff, W.E., Hagler, W.M. (1985) Density segregation of corn and wheat naturally contaminated with aflatoxin, deoxynivalenol and zearalenone. *J. Food Prot.*, 48: 416–420.
135. Huie, R.E., Clifton, C.L., Neta, P. (1991) Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. C Radiat. Phys. Chem.*, 38: 477–481.
136. Humer, E., Lucke, A., Harder, H., Metzler-Zebeli, B., Böhm, J., Zebeli, Q. (2016) Effects of citric and lactic acid on the reduction of deoxynivalenol and its derivatives in feeds. *Toxins*, 8: No 285.
137. Hussein, H.S., Brasel, J.M. (2001). Toxicity, metabolism, and impact of mycotoxins on humans and animals. *Toxicology*, 167: 101–134.
138. IARC International Agency for Research on Cancer (2002) Some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, Vol 82. Dostupno na: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol82/mono82.pdf>. Pristupljeno 22.1.2022.
139. Ibarz, R., Garvín, A., Falguera, V., Pagán, J., Garza, S., Ibarz, A. (2014) Modelling of patulin photo-degradation by a UV multi-wavelength emitting lamp. *Food Res. Int.*, 66: 158–166.
140. Ibarz, R., Garvín, A., Azuara, E., Ibarz, A. (2015) Modelling of ochratoxin A photo-degradation by a UV multi-wavelength emitting lamp. *LWT - Food Sci. Technol.*, 61: 385–392.
141. Ikehata, K., Naghashkar, N.J., El-Din, M.G. (2006) Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone-Sci. Eng.*, 28: 353–414.
142. Ishibashi, K., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K. (2000) Detection of active oxidative species in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochem. Commun.*, 2: 207–210.
143. Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Parrella, A., Previtera, L., Rubino, M. (2005). Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. *Sci. Total Environ.*, 348: 93–101.
144. Ismail, A., Gonçalves, B.L., de Neeff, D.V., Ponzilacqua, B., Coppa, C.F.S.C., Hintzsche, H., Sajid, S., Cruz, A.G., Corrasin, C.H., Oliveira, C.A.F. (2018)

- Aflatoxin in foodstuffs: Occurrence and recent advances in decontamination. *Food Res. Int.*, 113: 74–85.
145. Jackson, L.S., Hlywka J.J., Senthil K.R., Bullerman L.B., Musser S.M. (1996a) Effects of time, temperature, and pH on the stability of fumonisin B<sub>1</sub> in an aqueous model system. *J. Agric. Food Chem.*, 44: 906–912.
146. Jackson L.S., Hlywka J.J., Senthil K.R., Bullerman L.B. (1996b) Effects of thermal processing on the stability of fumonisin B<sub>2</sub> in an aqueous system. *J. Agric. Food Chem.*, 44: 1984–1987.
147. Jackson, M.A., Bennett, G.A. (1990) Production of fumonisin B<sub>1</sub> by *Fusarium moniliforme* NRRL 12616 in submerged culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, 56: 2296–2298.
148. Jajić, I., Jurić, V., Abramović, B. (2005) Impact of deoxynivalenol on animal health and its determination in corn. *Letopis naučnih radova*, 1: 131–137 (na srpskom jeziku).
149. Jakšić, S. (2014) Prilog određivanju i rasprostranjenost fumonizina u žitaricama i lekovitom bilju u Srbiji. Doktorska disertacija. Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
150. Jakšić, S., Abramović, B., Jajić, I., Živkov-Baloš, M., Mihaljev, Ž., Despotović, V., Šojić, D. (2012) Co-occurrence of fumonisins and deoxynivalenol in wheat and maize harvested in Serbia, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 89: 615–619.
151. Jakšić, S., Živkov Baloš, M., Jajić, I., Abramović, B. (2019) Fumonisin in Serbian corn: Long-time assessment under actual climate change conditions, *Cereal Res. Commun.*, 47: 714–723.
152. Jalili, M., Jinap, S. (2012) Role of sodium hydrosulphite and pressure on the reduction of aflatoxins and ochratoxin A in black pepper. *Food Control*, 27: 11–15.
153. Jevtić, I., Jakšić, S., Četojević Simin, D., Uzelac, M. (2021) UV-induction of photolytic and photocatalytic degradation of fumonisins in water: Reaction kinetics and toxicity. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28: 53917–53925.
154. Ji, C., Fan, Y., Zhao, L. (2016) Review on biological degradation of mycotoxins. *Anim. Nutr.*, 2: 127–133.
155. Jimenez-Garcia, S.N., Garcia-Mier, L., Garcia-Trejo, J.F., Ramirez-Gomez, X.S., Guevara-Gonzalez, R.G. Feregrino-Perez, A.A. (2018) *Fusarium* Mycotoxins and Metabolites that Modulate Their Production, Chapter 3, Askun, T., Eds. u *Fusarium: Plant Diseases, Pathogen Diversity, Genetic Diversity, Resistance and Molecular Markers*, Springer, Switzerland, str. 23–40.
156. Jortner, J., Ottolenghi, M., Stein, G. (1964) On the photochemistry of aqueous solutions of chloride, bromide, and iodide ions. *J. Phys. Chem.*, 68: 247–255.
157. Jubeen, F., Bhatti, I.A., Khan, M.Z., Zahoor-Ul-Hassan, Shahid, M. (2012) Effect of UVC irradiation on aflatoxins in ground nut (*Arachis hypogea*) and tree nuts (*Juglans regia*, *Prunus duclus* and *Pistachio vera*). *J. Chem. Soc. Pak.*, 34: 1366–1374.
158. Kadaifciler, D.G., Demirel, R. (2017) Fungal biodiversity and mycotoxigenic fungi in cooling-tower water systems in Istanbul, Turkey. *J. Water Health*, 15: 308–320.
159. Kamagate, M., Amin Assadi, A., Kone, T., Coulibaly, L., Hanna, K. (2018) Activation of persulfate by irradiated laterite for removal of fluoroquinolones in multi-component systems. *J. Hazard. Mater.*, 346: 159–166.

160. Kamle, M., Mahato, D.K., Devi, S., Lee, K.E., Kang, S.G., Kumar, P. (2019) Fumonisin: Impact on agriculture, food, and human health and their management strategies. *Toxins*, 11: No 328.
161. Kang, Y.-M., Kim, M.-K., Zoh, K.-D. (2018). Effect of nitrate, carbonate/bicarbonate, humic acid, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the kinetics and degradation mechanism of Bisphenol-A during UV photolysis. *Chemosphere*, 204: 148–155.
162. Kanzler, D., Buzina, W., Paulitsch, A., Haas, D., Platzer, S., Marth, E., Mascher, F. (2008) Occurrence and hygienic relevance of fungi in drinking water. *Mycoses*, 51: 165–169.
163. Karlovsky, P., Suman, M., Berthiller, F., De Meester, J., Eisenbrand, G., Perrin, I., Oswald, I.P., Speijers, G., Chiodin, A., Recker, T., Dussort, P. (2016) Impact of food processing and detoxification treatments on mycotoxin contamination. *Mycotoxin Res.*, 32: 179–205.
164. Katta, S. K., Jackson, L. S., Sumner, S. S., Hanna, M. A., Bullerman, L. B. (1999) Effect of temperature and screw speed on stability of fumonisin B<sub>1</sub> in extrusion-cooked corn grits. *Cereal Chem.*, 76: 16–20.
165. Kiessling, K.-H. (1986) Biochemical mechanism of action of mycotoxins. *Pure Appl. Chem.*, 58: 327–338.
166. Kolpin, D.W., Hoerger, C.C., Meyer, M.T., Wettstein, F.E.b, Hubbard, L.E., Bucheli, T.D. (2010) Phytoestrogens and mycotoxins in Iowa streams: An examination of underinvestigated compounds in agricultural basins. *J. Environ. Qua.*, 39: 2089–2099.
167. Kolpin, D.W., Schenzel, J., Meyer, M.T., Phillips, P.J., Hubbard, L.E., Scott, T.-M., Bucheli, T.D. (2014) Mycotoxins: Diffuse and point source contributions of natural contaminants of emerging concern to streams. *Sci. Total Environ.*, 470–471: 669–676.
168. Koltun, S.P., Gardner, H.K., Dollear, F.G., Rayner, E.T. (1974) Physical properties and aflatoxin content of individual cateye fluorescent cottonseeds. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 51: 178–180.
169. Kottapalli, B., Wolf-Hall, C.E., Schwarz, P., Schwarz, J., Gillespie, J. (2003) Evaluation of hot water and electron beam irradiation for reducing *Fusarium* infection in malting barley. *J. Food Prot.*, 66: 1241–1246.
170. Kouchesfahani, M., Alimohammadi, M., Jahed Khaniki, G., Nabizadeh Nodehi, R., Aghamohseni, Z., Moazeni, M., Rezaie, S. (2015) Antifungal effects of ozonated water on aspergillus parasiticus: a new approach to prevent wheat contamination. *J. Food Saf.*, 35: 295–302.
171. Kříž, P., Bartoš, P., Havelka, Z., Kadlec, J., Olšan, P., Špatenka, P., Dienstbier, M. (2015) Influence of plasma treatment in open air on mycotoxin content and grain nutrients. *Plasma Med.*, 5: 145–158.
172. Krstović, S., Krulj, J., Jakšić, S., Bočarov-Stančić, A., Jajić, I. (2020) Ozone as decontaminating agent for ground corn containing deoxynivalenol, zearalenone, and ochratoxin A. *Cereal Chem.*, 98: 135-143.
173. Krystynik, P., Masin, P., Kluson, P. (2018) Pilot scale application of UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for removal of chlorinated ethenes from contaminated groundwater. *J. Water Supply Res. T.*, 67: 414–42.

174. Kumar, S., Kunwar, A., Gautam, S., Sharma, A. (2012) Inactivation of *A. ochraceus* spores and detoxification of ochratoxin A in coffee beans by gamma irradiation. *J. Food Sci.*, 77: T44–T51.
175. Kushiro, M., Zheng, Y., Nagata, R., Nakagawa, H., Nagashima, H. (2009) Limited surveillance of fumonisins in brown rice and eat harvested in Japan, *J. Food Prot.*, 72: 1327–1331.
176. Laganà, A., Bacaloni, A., De Leva, I., Faberi, A., Fago, G., Marino, A. (2004) Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 501: 79–88.
177. Lazzaro, I., Falavigna, C., Dall’Asta, C., Proctor, R.H., Galaverna, G., Battilani, P. (2012) Fumonisin B<sub>1</sub>, A and C profile and masking in *Fusarium verticillioides* strains on fumonisin-inducing and maize-based media. *Int. J. Food Microbiol.*, 159: 93–100.
178. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93: 671–698.
179. Leibetseder, J. (2006). Decontamination and detoxification of mycotoxins, Chapter 15, u: Mosenthin, R., Zentek, J., Żebrowska, T., Eds., *Biology of Nutrition in Growing Animals*, Elsevier, Amsterdam, Holandija, str. 439–465.
180. Li, M.M., Guan, E.Q., Bian, K. (2014) Effect of ozone treatment on deoxynivalenol and quality evaluation of ozonised wheat. *Food Addit. Contam. Part A*, 32: 544–553.
181. Li, M., Guan, E., Bian, K. (2019a) Structure elucidation and toxicity analysis of the degradation products of deoxynivalenol by gaseous ozone. *Toxins*, 11: No 474.
182. Li, M., Guan, E., Bian, K. (2019b) Detoxification of deoxynivalenol by <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -ray irradiation and toxicity analyses of radiolysis products. *J. AOAC Int.*, 102: 1749–1755.
183. Li, W., Lu, S., Qiu, Z., Lin, K. (2011) UV and VUV photolysis vs. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and VUV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment for removal of clofibric acid from aqueous solution. *Environ. Technol.*, 32: 1063–1071.
184. Li, X.-Z., Zhu, C., de Lange, C. F.M., Zhou, T., He, J., Yu, H., Gong, J. Young, J.C. (2011) Efficacy of detoxification of deoxynivalenol-contaminated corn by *Bacillus* sp. LS100 in reducing the adverse effects of the mycotoxin on swine growth performance. *Food Addit. Contam. Part A*, 28: 894–901.
185. Lian, L., Yao, B., Hou, S., Fang, J., Yan, S., Song, W. (2017) Kinetic study of hydroxyl and sulfate radical-mediated oxidation of pharmaceuticals in wastewater effluents. *Environ. Sci. Technol.*, 51: 2954–2962.
186. Liao, Y.-J., Yang, J.-R., Chen, S.-E., Wu, S.-J., Huang, S.-Y., Lin, J.-J., Chen, L.-R., Tang, P.-C. (2014) Inhibition of fumonisin B<sub>1</sub> cytotoxicity by nanosilicate platelets during mouse embryo development. *PLoS ONE*, 9: No 112290.
187. Litter, M.I. (2005) Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. *Hdb. Env. Chem.*, 2: 325–366.
188. Liu, N., Sijak, S., Zheng, M., Tang, L., Xu, G., Wu, M. (2015) Aquatic photolysis of florfenicol and thiamphenicol under direct UV irradiation, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe(II) processes. *Chem. Eng. Sci.*, 260: 826–834.

189. Liu, R., Chang, M., Jin, Q., Huang, J., Liu, Y., Wang, X. (2011) Degradation of aflatoxin B<sub>1</sub> in aqueous medium through UV irradiation. *Eur. Food Res. Technol.*, 233: 1007–1012.
190. Liu, Y., Chang, J., Wang, P., Yin, Q.-Q., Huang, W.-W., Liu, C.-Q., Bai, X.-X., Zhu, Q., Gao, T.-Z., Zhu, P. (2019) Effects of *Saccharomyces cerevisiae* on alleviating cytotoxicity of porcine jejunal epithelia cells induced by deoxynivalenol. *AMB Expr.*, 9: 137–141.
191. Lopez, A., Bozzi, A., Mascolo, G., Kiwi, J. (2003) Kinetic investigation on UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A*, 156: 121–126.
192. Lorenz, N., Dänicke, S., Edler, L., Gottschalk, C., Lassek, E., Marko, D., Rychlik, M., Mally, A. (2019) A critical evaluation of health risk assessment of modified mycotoxins with a special focus on zearalenone. *Mycotoxin Res.*, 35:27–46.
193. Luo, J., Liu, T., Zhang, D., Yin, K., Wang, D., Zhang, W., Liu, C., Yang, C., Wei, Y., Wang, L., Lio, S., Crittenden, J.C. (2019) The individual and co-exposure degradation of benzophenone derivatives by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/PDS in different water matrices. *Water Res.*, 159: 102–110.
194. Machado, F., Boule, P. (1995) Photonitration and photonitrosation of phenolic derivatives induced in aqueous solution by excitation of nitrite and nitrate ions. *J. Photochem. Photobiol. A*, 86: 73–80.
195. Magan, N. (2006) Mycotoxin contamination of food in Europe: Early detection and prevention strategies. *Mycopathologia*, 162: 245–253.
196. Magzoub, R.A.M., Yassin, A.A.A., Abdel-Rahim, A.M., Gubartallah, E.A., Miskam, M., Saad, B., Sabar, S. (2019) Photocatalytic detoxification of aflatoxins in Sudanese peanut oil using immobilized titanium dioxide. *Food Control*, 95: 206–214.
197. Mahendran, R., Ratish Ramanan, K., Barba, F.J., Lorenzo, J.M., López-Fernández, O., Munekata, P.E.S., Roohinejad, S., Sant'Ana, S., Tiwari, B.K. (2019) Recent advances in the application of pulsed light processing for improving food safety and increasing shelf life. *Trends Food Sci. Technol.*, 88: 67–79.
198. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Alarcón, D., Maldonado, M. I., Cáceres, J., Gernjak, W. (2003) Applied studies in solar photocatalytic detoxification: An overview. *Solar Energy*, 75: 326–329.
199. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today*, 147: 1–59.
200. Mann, R., Rehm, H.J. (1976) Degradation products from aflatoxin B<sub>1</sub> by *Corynebacterium rubrum*, *Aspergillus niger*, *Trichoderma viride* and *Mucor ambiguus*. *European J. Appl. Microbiol.*, 2: 297–306.
201. Mao, J., He, B., Zhang, L., Li, P., Zhang, Q., Ding, X., Zhang, W. (2016) A structure identification and toxicity assessment of the degradation products of aflatoxin B<sub>1</sub> in peanut oil under UV irradiation. *Toxins*, 8: No 332.
202. Maragos, C.M., Plattner, R.D., Miklasz, S.D (1996). Determination of hydrolysed fumonisin B<sub>1</sub> (HFB<sub>1</sub>) in corn by competitive direct enzyme-linked immunosorbent assay. *Food Addit. Contam.*, 13: 105–113.

203. Marin, S., Ramos, A.J., Cano-Sancho, G., Sanchis, V. (2013) Mycotoxins: Occurrence, toxicology, and exposure assessment. *Food Chem. Toxicol.*, 60: 218–237.
204. Markov, K., Mihaljević, B., Domijan, A.-M., Pleadin, J., Delaš, F., Frece, J. (2015) Inactivation of aflatoxigenic fungi and the reduction of aflatoxin B<sub>1</sub> in vitro and in situ using gamma irradiation. *Food Control*, 54: 79–85.
205. Marković, M.D., Dojčinović, B.P., Obradović, B.M., Nešić, J., Natić, M.M., Tosti, T.B., Kuraica, M.M., Manojlović, D.D. (2015) Degradation and detoxification of the 4-chlorophenol by non-thermal plasma-influence of homogeneous catalysts. *Sep. Purif. Technol.*, 154: 246–254.
206. Masayoshi, T. (2016) Development of simultaneous determination methods for mycotoxins in foods by LC-MS/MS and LC-Orbitrap MS. *Doktorska disertacija, Graduate School of Medical Sciences, Kanazawa University, Kanazawa.*
207. Mata, A.T., Ferreira, J.P., Oliveira, B.R., Batoréu, M.C., Barreto Crespo, M.T., Pereira, V.J., Bronze, M.R. (2015) Bottled water: Analysis of mycotoxins by LC-MS/MS. *Food Chem.*, 176: 455–464.
208. Matsuura, Y., Yoshizawa, T., Morooka, N. (1981) Effect of food additives and heating on the decomposition of zearalenone in wheat flour. *Food Hygiene and Safety Science (Shokuhin Eiseigaku Zasshi)*, 22: 293–298.
209. Matumba, L., Van Poucke, C., Njumbe Ediage, E., Jacobs, B., De Saeger, S. (2015) Effectiveness of hand sorting, flotation/washing, dehulling and combinations thereof on the decontamination of mycotoxin-contaminated white maize. *Food Addit. Contam. Part A*, 32: 960–969.
210. Matzek, L.W., Carter, K.E. (2016) Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere*, 151: 178–188.
211. McKenzie, K.S., Sarr, A.B., Mayura, K., Bailey, R.H., Miller, D.R., Rogers, T.D., Norred, W.P., Voss, K.A., Plattner, R.D., Kubena, L.F., Phillips, T.D. (1997) Oxidative degradation and detoxification of mycotoxins using a novel source of ozone. *Food Chem. Toxicol.*, 35: 807–820.
212. Meister, U. (2001) Investigations on the change of fumonisin content of maize during hydrothermal treatment of maize. Analysis by means of HPLC methods and ELISA. *Eur. Food Res. Technol.*, 213: 187–193.
213. Méndez-Albores, A., Arámbula-Villa, G., Loarca-Piña, M.G.F., Castaño-Tostado, E., Moreno-Martínez, E. (2005) Safety and efficacy evaluation of aqueous citric acid to degrade B-aflatoxins in maize. *Food Chem. Toxicol.*, 43: 233–238.
214. Mhlongo, T.N., Ogola, H.J.O., Selvarajan, R., Sibanda, T., Kamika, I., Tekere, M. (2020) Occurrence and diversity of waterborne fungi and associated mycotoxins in treated drinking water distribution system in South Africa: Implications on water quality and public health. *Environ. Monit. Assess.*, 192: No 519.
215. Michael, I., Frontistis, Z., Fatta-Kassinos, D. (2013). Removal of pharmaceuticals from environmentally relevant matrices by advanced oxidation processes (AOPs). *Compr. Anal. Chem.*, 62: 345–407.
216. Mir, S.A., Dar, B.N., Shah, M.A., Sofi, S.A., Hamdani, M.A., Oliveira, C.A.F., Moosavi, M.H., Khaneghah, A.M., Sant'Ana, A.S. (2021) Application of new technologies in decontamination of mycotoxins in cereal grains: Challenges, and perspectives. *Food Chem. Toxic.*, 148: No 111976.

217. Moreau, M., Lescure, G., Agoulon, A., Svinareff, P., Orange, N., Feuilloley, M. (2011) Application of the pulsed light technology to mycotoxin degradation and inactivation. *J. Appl. Toxicol.*, 33: 357–363.
218. Moss, M.O., Long, M.T. (2002) Fate of patulin in the presence of the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Food Addit. Contam.*, 19: 387–399.
219. Murata, H., Mitsumatsu, M., Shimada, N. (2008) Reduction of feed-contaminating mycotoxins by ultraviolet irradiation: an *in vitro* study. *Food Addit. Contam.: Part A*, 25: 1107–1110.
220. Muruganandham, M., Swaminathan, M. (2006) Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO<sub>2</sub>-UV process. *Dyes Pigm.*, 68: 133–142.
221. Murugesan, P., Brunda, D.K., Moses, J.A., Anandharamkrishnan, C. (2021) Photolytic and photocatalytic detoxification of mycotoxins in foods. *Food Control*, 123: No. 107748.
222. National Toxicology Program – NTP (2000) NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of fumonisin B<sub>1</sub> (CAS No 116355-83-0) in F344/N rats and B6C3F1 mice (Feed Studies) (TR 496; NIH Publication No 99-3955), Research Triangle Park, NC
223. Neamtu, M., Frimmel, F.H. (2006) Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. *Water Res.*, 40: 3745–3750.
224. Nelson, P.E. (1993) Fumonisin, mycotoxins produced by *Fusarium* species: biology, chemistry, and significance. *Annu. Rev. Phytopathol.*, 31: 233–252.
225. Nešić, K., Ivanović, S., Nešić, V. (2013) Fusarial toxins: secondary metabolites of *Fusarium* fungi. *Rev. Environ. Contam. T.*, 228: 101–120.
226. Nguyen, T., Flint, S., Palmer, J. (2020) Control of aflatoxin M<sub>1</sub> in milk by novel methods: A review. *Food Chem.*, 311: No 125984.
227. Niderkorn, V., Boudra, H., Morgavi, D.P. (2006) Binding of *Fusarium* mycotoxins by fermentative bacteria *in vitro*. *J. Appl. Microbiol.*, 101: 849–856.
228. Nielsen, K., Smedsgaard, J. (2003) Fungal metabolite screening: database of 474 mycotoxins and fungal metabolites for dereplication by standardised liquid chromatography–UV–mass spectrometry methodology. *J. Chromatogr. A*, 1002: 111–136.
229. Nienow, A.M., Bezares-Cruz, J.C., Poyer, I.C., Hua, I., Jafvert, C.T. (2008) Hydrogen peroxide-assisted UV photodegradation of lindane. *Chemosphere*, 72: 1700–1705.
230. Nijs, M., Egmond, H.P., Rombouts, F.M., Notermans, S.H.W. (1997) Identification of hazardous *Fusarium* secondary metabolites occurring in food raw materials. *J. Food Saf.*, 17: 161–191.
231. Norred, W. P., Voss, K. A., Bacon, C. W., Riley, R. T. (1991) Effectiveness of ammonia treatment in detoxification of fumonisin-contaminated corn. *Food Chem. Toxicol.*, 29: 815–819.
232. Norred, W.P., Plattner, R.D., Dombrink-Kurtzman, M.A., Meredith, F.I., Riley, R.T. (1997) Mycotoxin-induced elevation of free sphingoid bases in precision-cut rat liver slices: specificity of the response and structure–activity relationships. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 147: 63–70.



233. O'Neill K, Damoglou, A.P., Patterson, M.F. (1993) The stability of deoxynivalenol and 3-acetyl deoxynivalenol to gamma irradiation. *Food Addit. Contam.*, 10: 209–15.
234. Ogata, Y., Tomizawa, K., Takagi, K. (1981) Photo-oxidation of formic, acetic, and propionic acids with aqueous hydrogen peroxide. *Can. J. Chem.*, 59: 14–18
235. Oliveira, B.R., Mata, A.T., Ferreira, J.P., Barreto Crespo, M.T., Pereira V.J., Bronze, M.R. (2018) Production of mycotoxins by filamentous fungi in untreated surface water. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 25: 17519–17528.
236. Oliveira, H., Santos, C., Paterson, R., Gusmão, N., Lima, N. (2016) Fungi from a groundwater - fed drinking water supply system in Brazil. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 13: No 304.
237. Olmez-Hanci, T., Dursun, D., Aydin, E., Arslan-Alaton, I., Girit, B., Mita, L., Diano, N., Mita D.G., Guida M. (2015)  $S_2O_8^{2-}/UV-C$  and  $H_2O_2/UV-C$  treatment of bisphenol A: Assessment of toxicity, estrogenic activity, degradation products and results in real water. *Chemosphere*. 119: 115–123.
238. Osborne, L.E., Stein, J.M. (2007) Epidemiology of *Fusarium* head blight on small-grain cereals. *Int. J. Food Microbiol.*, 119: 103–108.
239. Ouf, S.A., Basher, A.H., Mohamed, A.-A.H. (2015) Inhibitory effect of double atmospheric pressure argon cold plasma on spores and mycotoxin production of *Aspergillus niger* contaminating date palm fruits. *J. Sci. Food Agric.*, 95: 3204–3210.
240. Pan, M., Chen, Z., Shan, C., Wang, Y., Pan, B., Gao, G. (2019). Photochemical activation of seemingly inert  $SO_4^{2-}$  in specific water environments. *Chemosphere*, 214: 399–407.
241. Park, B. J., Takatori, K., Sugita-Konishi, Y., Kim, I.-H., Lee, M.-H., Han, D.-W., Chung, K.-H., Hyun, S.O., Park, J.-C. (2007). Degradation of mycotoxins using microwave-induced argon plasma at atmospheric pressure. *Surf. Coat. Technol.*, 201: 5733–5737.
242. Park, D.L. (1993) Perspectives on mycotoxin decontamination procedures. *Food Addit. Contam.*, 10: 49–60.
243. Park, D.L., Lee, L.S., Price, R.L., Pohland, A.E. (1988) Review of the decontamination of aflatoxins by ammoniation: current status and regulation. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 71: 685–703.
244. Park, D.L., Rua, S.M., Mirocha, C.J., Abd-Alla, E.-S.A.M., Weng, C.Y. (1992) Mutagenic potentials of fumonisin contaminated corn following ammonia decontamination procedure. *Mycopathologia*, 117: 105–108.
245. Park, D.L., López-García, R., Trujillo-Preciado, S., Price, R.L. (1996) Reduction of risks associated with fumonisin contamination in corn, Chapter 29, u: Jackson, L.,S., DeVries, J.W., Bullerman, L.B. Eds., *Fumonisin in Food*, Eds., *Adv. Exp. Med. Biol.*, str. 335–344.
246. Parsons, S.A. (2015) *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London.
247. Paterson, R.R.M., Kelley, J., Gallagher, M. (1997) Natural occurrence of aflatoxins and *Aspergillus* flaws (Link) in water. *Lett. Appl. Microbiol.*, 25: 435–436.
248. Patras, A., Julakanti, S., Yannam, S., Bansode, R.R., Burns, M., Vergne, M.J. (2017) Effect of UV irradiation on aflatoxin reduction: a cytotoxicity evaluation study using human hepatoma cell line. *Mycotoxin Res.* 33: 343–350.

249. Peng, Z., Chen, L., Zhu, Y., Huang, Y., Hu, X., Wu, Q., Nüssler, A.K., Liu, L., Yang, W. (2018) Current major degradation methods for aflatoxins: a review. *Trends Food Sci. Technol.*, 80: 155–166.
250. Peraica, M., Rašić, D. (2012) Akutne i kronične mikotoksikoze u ljudi. *Krmiva*, 54: 81-87.
251. Peraica, M., Radić, B., Lucić, A., Pavlović, M. (1999) Toxic effects of mycotoxins in humans. *Bull. World Health Organ.*, 77: 754–766.
252. Peraica, M., Domijan A.-M., Đuđević, Ž., Cvjetković, B. (2002) Prevention of exposure to mycotoxins from food and feed. *Arh. Hig. Rada. Toksikol.*, 53: 229–237.
253. Perczak, A., Juś, K., Marchwińska, K., Gwiazdowska, D., Waśkiewicz, A., Goliński, P. (2016) Degradation of zearalenone by essential oils under in vitro conditions. *Front. Microbiol.*, 7: 1224.
254. Pereira, V.J., Weinberg, H.S., Linden, K.G., Singer, P.C. (2007) UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 1682–1688.
255. Piñeiro, M., Miller, J., Silva, G., Musser, S. (1999) Effect of commercial processing on fumonisin concentrations of maize-based foods. *Mycotoxin Res.*, 15: 2–12.
256. Pinto, M.I., Salgado, R., Laia, C.A.T., Cooper, W.J., Sontag, G., Burrows, H.D., Branco, L., Valeb, C., Noronha, J.P. (2018) The effect of chloride ions and organic matter on the photodegradation of acetamiprid in saline waters. *J. Photochem. Photobiol. A*, 360: 117–124.
257. Placinta, C., D’Mello, J.P., Macdonald, A.M. (1999) A review of worldwide contamination of cereal grains and animal feed with *Fusarium* mycotoxins. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 78: 21–37.
258. Poling, S.M., Plattner, R.D. (1999) Rapid purification of fumonisins and their hydrolysis products with solid-phase extraction columns. *J. Agric. Food Chem.*, 47: 2344–2349.
259. Porto, Y.D., Trombete, F.M., Freitas-Silva, O., de Castro, I.M., Direito, G.M., Ascheri, J.L.R. (2019) Gaseous ozonation to reduce aflatoxins levels and microbial contamination in corn grits. *Microorganisms*, 7: No 220.
260. Prado, G., Carvalho, E.P. de, Oliveira, M.S., Madeira, J.G.C., Morais, V.D., Correa, R.F., Cardoso, V.N., Soares, T.V., Moreira da Silva, J.F., Gonçalves, R.C.P. (2003) Effect of gamma irradiation on the inactivation of aflatoxin B<sub>1</sub> and fungal flora in peanut. *Braz. J. Microbiol.*, 34: 138–140.
261. Prodanov, J.Z., Došen, R.Đ., Pušić, I.M., Stojanov, I.M., Ratajac, R.D., Živkov-Baloš, M.M. (2009) The clinical and pathomorphological diagnosis of mycotoxicosis in different swine categories. *Proc. Nat. Sci., Matica Srpska Novi Sad*, 116: 281–287.
262. Real, F.J., Acero, J.L., Benitez, F.J., Roldán, G., Fernández, L.C. (2010) Oxidation of hydrochlorothiazide by UV radiation, hydroxyl radicals and ozone: Kinetics and elimination from water systems. *Chem. Eng. J.*, 160: 72–78.
263. Ren, C.R., Xiao, J.X., Wang, S.Q., Jiang, W.L., Zhang, Y., Liu, Z. (2017) Effect of peanut components on the degradation of aflatoxin B<sub>1</sub> treated by atmospheric pressure plasma. *Sci. Technol. Cereal. Oils Foods*, 2: No 7.

264. Ren, D., Huang, B., Bi, T., Xiong, D., Pan, X. (2016) Effects of pH and dissolved oxygen on the photodegradation of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in dissolved humic acid solution. *Environ. Sci.: Process Impacts*, 18: 78–86.
265. Rheeder, J.P., Marasas, W.F.O., Vismer, H.F. (2002) Production of fumonisin analogs by *Fusarium* species, *Appl. Environ. Microbiol.*, 68: 2101–2105.
266. Ribeiro, A.R., Maia, A., Santos, M., Tiritan, M.E., Ribeiro, C.M.R. (2015) Occurrence of natural contaminants of emerging concern in the Douro River estuary, Portugal. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 70: 361–371.
267. Ribeiro, A.R., Moreira, N.F.F., Li Puma, G., Silva, A.M.T. (2019) Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. *Chem. Eng. Technol.*, 363: 155–173.
268. Rice, R.G. (1996). Applications of ozone for industrial wastewater treatment – A review. *Ozone: Sci. Eng.*, 18: 477–515.
269. Riley, R.T., Wang, E., Schroeder, J.J., Smith, E.R., Plattner, R.D., Abbas, H., Yoo, H.-S., Merrill, A.H. (1996) Evidence for disruption of sphingolipid metabolism as a contributing factor in the toxicity and carcinogenicity of fumonisins. *Nat. Toxins*, 4: 3–15.
270. Riley, R.T., Enongene, E., Voss, K.A., Norred, W.P., Meredith, F.I., Sharma, R.P., Spitsbergen, J., Williams, D.E., Carlson, D.B., Merrill, A.H. (2001) Sphingolipid perturbations as mechanisms for fumonisin carcinogenesis. *Environ. Health Perspect.*, 109: 301–308.
271. Rioja, N., Zorita, S., Peñas, F.J. (2016) Effect of water matrix on photocatalytic degradation and general kinetic modeling. *Appl. Catal. B: Environ.*, 180: 330–335.
272. Robert, D., Malato, S. (2002) Solar photocatalysis: A clean process for water detoxification. *Sci. Total Environ.*, 291: 85–97.
273. Ross, P.F., Nelson, P.E., Richard, J.L., Osweiler, G.D., Rice, L.G., Plattner, R.D., Wilson, T.M. (1990) Production of fumonisins by *Fusarium moniliforme* and *Fusarium proliferatum* isolates associated with equine leukoencephalomalacia and a pulmonary edema syndrome in swine. *Appl. Environ. Microbiol.*, 56: 3225–3226.
274. Rotter, R.G., Rotter, B.A., Thompson, B.K., Prelusky, D.B., Trenholm, H.L. (1995) Effectiveness of density segregation and sodium carbonate treatment on the detoxification of *Fusarium*-contaminated corn fed to growing pigs. *J. Sci. Food Agric.*, 68: 331–336.
275. Russell, R., Paterson, M. (2007) Zearalenone production and growth in drinking water inoculated with *Fusarium graminearum*. *Mycol. Prog.*, 6: 109–113.
276. Ryu, D., Hanna, M.A., Eskridge, K.M., Bullerman, L.B. (2003) Heat stability of zearalenone in an aqueous buffered model system. *J. Agric. Food Chem.*, 51: 1746–1748.
277. Samarajewwa, U., Sen, A.C., Cohen, M.D., Wei, C.I. (1990). Detoxification of aflatoxins in foods and feeds by physical and chemical methods. *J. Food Prot.*, 53: 489–501.
278. Sanlaville, Y., Guittonneau, S., Mansour, M., Feicht, E. A., Meallier, P., Kettrup, A. (1996) Photosensitized degradation of terbuthylazine in water. *Chemosphere*, 33: 353–362.

279. Schenzel, J., Schwarzenbach, R.P., Bucheli, T.D. (2010) Multi-residue screening method to quantify mycotoxins in aqueous environmental samples. *J. Agric. Food Chem.*, 58: 11207–11217.
280. Schenzel, J., Hungerbühler, K., Bucheli, T. D. (2012a) Mycotoxins in the environment: II. Occurrence and origin in Swiss river waters. *Environ. Sci. Technol.*, 46: 13076–13084.
281. Schenzel, J., Forrer, H.-R., Vogelgsang, S., Hungerbühler, K., Bucheli, T.D. (2012b) Mycotoxins in the environment: I. Production and emission from an agricultural test field *Environ. Sci. Technol.*, 46: 13067–13075.
282. Scott, P.M. (1993) Fumonisin. *Int. J. Food Microbiol.*, 18: 257–270 (i referencu u njemu).
283. Serpone, N., Emeline, A.V. (2002) Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *Int. J. Photoenergy*, 4: 91–131.
284. Serpone, N., Pelizzetti, E. (1989) *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York.
285. Sewram, V., Mshicileli, N., Shephard, G.S., Vismer, H.F., Rheeder, J.P., Lee, Y.-W., Leslie, J.F., Marasas, W.F.O. (2005) Production of fumonisin B and C analogues by several *Fusarium* species. *J. Agric. Food Chem.*, 53: 4861–4866.
286. Shi, H., Stroshine, R. L., Ijeleji, K. (2017) Determination of the relative effectiveness of four food additives in degrading aflatoxin in distillers wet grains and condensed distillers solubles. *J. Food Prot.*, 80: 90–95.
287. Siciliano, I., Spadaro, D., Prella, A., Vallauri, D., Cavallero, M., Garibaldi, A., Gullino, M. (2016). Use of cold atmospheric plasma to detoxify hazelnuts from aflatoxins. *Toxins*, 8: No 125.
288. Sisti, M., Schiavano, G.F., De Santi, M., Brandi, G. (2017) Ultraviolet germicidal irradiation in tap water contaminated by *Aspergillus spp.* *J. Prev. Med. Hyg.* 58: 315–319.
289. Skehan, P., Storeng, R., Scudiero, D., Monks, A., McMahon, J., Vistica, D., Jonathan T. W., Heidi, B., Susan K., Boyd, M. R. (1990). New colorimetric cytotoxicity assay for anticancer-drug screening. *JNCI*, 82: 1107–1112.
290. Sl. Glasnik RS, br. 118 (2021) Pravilnik o izmenama Pravilnika o maksimalnim koncentracijama određenih kontaminanata u hrani.
291. Sobrova, P., Adam, V., Vasatkova, A., Beklova, M., Zeman, L., Kizek, R. (2010) Deoxynivalenol and its toxicity. *Interdiscipl. Toxicol.*, 3: 94–99.
292. Solfrizzo, M., Chulze, S.N., Mallmann, C., Visconti, A., De Girolamo, A., Rojo, F., Torres, A. (2004) Comparison of urinary sphingolipids in human populations with high and low maize consumption as a possible biomarker of fumonisin dietary exposure. *Food Addit. Contam.*, 21: 1090–1095.
293. Soriano, J., Dragacci, S. (2004) Occurrence of fumonisins in foods. *Food Res. Int.*, 37: 985–1000.
294. Sousa, B.F. (2017) Biological and photocatalytic degradation of mycotoxins in corn for use in bio-fuel production. Doktorska disertacija, Texas A&M University, College Station, Texas.
295. Spadaro, D., Garibaldi, A. (2017) Containment of mycotoxins in the food chain by using decontamination and detoxification techniques, Chapter 8, u: Gullino, M.L., Stack, J.P., Fletcher, J., Mumford, J.D. Eds., *Practical Tools for Plant and Food*

- Biosecurity, Plant Pathology in the 21st Century 8, Springer International Publishing, Switzerland, str. 163–177.
296. Stanley, J., Patras, A., Pendyala, B., Vergne, M.J., Bansode, R.R. (2020) Performance of a UV-A LED system for degradation of aflatoxins B<sub>1</sub> and M<sub>1</sub> in pure water: kinetics and cytotoxicity study. *Sci. Rep.*, 10: No 13437.
  297. Stefan, M.I., Hoy, A.R., Bolton, J.R. (1996) Kinetic and mechanism of degradation and mineralization of acetone in diluted aqueous solution sensitized by UV photolysis of hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2382–2390.
  298. Streit, E., Naehrer, K., Rodrigues, I., Schatzmayr, G. (2013) Mycotoxin occurrence in feed and feed raw materials worldwide: long-term analysis with special focus on Europe and Asia. *J. Sci. Food Agric.*, 93: 2892–2899.
  299. Summerell, B.A., Leslie, J.F. (2011) Fifty years of *Fusarium*: how could nine species have ever been enough? *Fungal Diversity*, 50: 135–144.
  300. Sun, S., Zhao, R., Xie, Y., Liu, Y. (2019) Photocatalytic degradation of aflatoxin B<sub>1</sub> by activated carbon supported TiO<sub>2</sub> catalyst. *Food Control*, 100: 183–188.
  301. Tabata, S., Kamimura, H., Ibe, A., Hashimoto, H., Tamura, Y. (1994) Degradation of aflatoxins by food additives. *J. Food Prot.*, 57: 42–47.
  302. Tamura, M., Mochizuki, N., Nagatomi, Y., Toriba, A., Hayakawa, K. (2014). Characterization of fumonisin A-series by high-resolution liquid chromatography-orbitrap mass spectrometry. *Toxins*, 6: 2580–2593.
  303. Tan, H., Hu, Y., He, J., Wu, L., Liao, F., Luo, B., He, Y., Ren, Z., Zhong, Z., Peng, G., Deng, J. (2014) Zearalenone degradation by two *Pseudomonas strains* from soil. *Mycotoxin Res.*, 30: 191–196.
  304. Temba, B.A., Sultanbawa, Y., Kriticos, D.J., Fox, G.P., Harvey, J.J.W., Fletcher, M.T. (2016) Tools for defusing a major global food and feed safety risk: nonbiological postharvest procedures to decontaminate mycotoxins in foods and feeds. *J. Agric. Food Chem.*, 64: 8959–8972.
  305. Ten Bosch, L., Pfohl, K., Avramidis, G., Wieneke, S., Viöl, W., Karlovsky, P. (2017) Plasma-based degradation of mycotoxins produced by *Fusarium*, *Aspergillus* and *Alternaria* species. *Toxins*, 9: 97, No 9030097.
  306. Tomić, N., Grujić-Brojčin, M., Finčur, N., Abramović, B., Simović, B., Krstić, J., Matović, B., Šćepanović, M. (2015) Photocatalytic degradation of alprazolam in water suspension of brookite type TiO<sub>2</sub> nanopowders prepared using hydrothermal route. *Mater. Chem. Phys.*, 163: 518–528.
  307. Trenholm, H.L., Charmley, L.L., Prelusky, D.B., Warner, R.M. (1992) Washing procedures using water or sodium carbonate solutions for the decontamination of three cereals contaminated with deoxynivalenol and zearalenone. *J. Agric. Food Chem.*, 40: 2147–2151.
  308. Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbæk, H., Siegrist, R. L., Bjerg, P. L. (2010) In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 40: 55–91.
  309. Turbić, A., Ahokas, J.T., Haskard, C.A. (2002) Selective in vitro binding of dietary mutagens, individually or in combination, by lactic acid bacteria. *Food Addit. Contam.*, 19: 144–152.
  310. Turchi, C., Ollis, D.F. (1990) Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack *J. Catal.*, 122: 178–192.

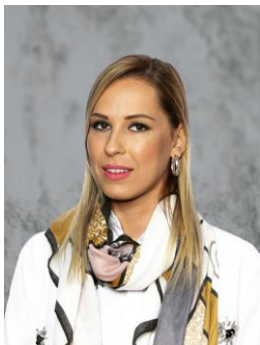
311. Van der Westhuizen, L., Shephard, G.S., Snyman, S.D., Abel, S., Swanevelder, S., Gelderblom, W.C.A. (1998) Inhibition of sphingolipid biosynthesis in rat primary hepatocyte cultures by fumonisin B<sub>1</sub> and other structurally related compounds. *Food Chem. Toxicol.*, 36: 497–503.
312. Van der Westhuizen, L., Shephard, G.S., Rheeder, J.P., Burger, H.-M., Gelderblom, W.C.A., Wild, C.P., Gong, Y.Y. (2011) Optimising sorting and washing of home-grown maize to reduce fumonisin contamination under laboratory-controlled conditions. *Food Control*, 22: 396–400.
313. Varga, J., Kocsubé, S., Péteri, Z., Vágvölgyi, C., Tóth, B. (2010) Chemical, physical and biological approaches to prevent ochratoxin induced toxicoses in humans and animals. *Toxins*, 2: 1718–1750.
314. Vilhunen, S., Sillanpää, M. (2010) Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: A mini-review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 9: 323–330.
315. Vione, D., Minero, C., Maurino, V., Carlotti, M. E., Picatonotto, T., Pelizzetti, E. (2005) Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a TiO<sub>2</sub>-based heterogeneous photocatalyst. *Appl. Catal. B*, 58: 79–88.
316. Visconti, A., Doko, M.B., Bottalico, C., Schurer, B., Boenke, A. (1994) Stability of fumonisins (FB<sub>1</sub> and FB<sub>2</sub>) in solution. *Food Addit. Contam.*, 11: 427–431.
317. Vita, D.S., Rosa, P., Giuseppe, A. (2014) Effect of gamma irradiation on aflatoxins and ochratoxin a reduction in almond samples. *J. Food Res.*, 3: 113–118.
318. Voss, K.A., Smith, G.W., Haschek, W.M. (2007) Fumonisins: toxicokinetics, mechanism of action and toxicity. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 137: 299–325.
319. Voss, K.A., Riley, R.T., Moore, N.D., Burns, T.D. (2013) Alkaline cooking (nixtamalisation) and the reduction in the in vivo toxicity of fumonisin-contaminated corn in a rat feeding bioassay. *Food Addit. Contam. Part A*, 30: 1415–1421.
320. Waltanapat, R., Nakayama, T., Beuchat, L.R. (1995) Characteristics of acid hydrolysate from defatted peanut flour. *J. Food Sci.*, 60: 443–445.
321. Wang, B., Mahoney, N.E., Pan, Z., Khir, R., Wu, B., Ma, H., Zhao, L. (2016) Effectiveness of pulsed light treatment for degradation and detoxification of aflatoxin B<sub>1</sub> and B<sub>2</sub> in rough rice and rice bran. *Food Control*, 59: 461–467.
322. Wang, F., Xie, F., Xue, X., Wang, Z., Fan, B., Ha, Y. (2011) Structure elucidation and toxicity analyses of the radiolytic products of aflatoxin B<sub>1</sub> in methanol–water solution. *J. Hazard. Mater.*, 192: 1192–1202.
323. Wang, H., Mao, J., Zhang, Z., Zhang, Q., Zhang, L., Wen Zhang, W., Li, P. (2019) Photocatalytic degradation of deoxynivalenol over dendritic-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under visible light irradiation. *Toxins*, 11: No 105.
324. Wang, J.L., Xu, L.J. (2012) Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 42: 251–325.
325. Wang, L., Zhang, Q., Chen, B., Bu, Y., Chen, Y., Ma, J., Rosario-Ortiz, F.L. (2020) Photolysis and photocatalysis of haloacetic acids in water: A review of kinetics, influencing factors, products, pathways, and mechanisms. *J. Hazard. Mater.*, 391: No 122143.

326. Wang, W., Li, G., Xia, D., An, T., Zhao, H., Wong, P.K. (2017) Photocatalytic nanomaterials for solar-driven bacterial inactivation: recent progress and challenges. *Environ. Sci. Nano*, 4: 782–799.
327. Waśkiewicz, A., Bocianowski, J., Perczak, A., Goliński, P. (2015) Occurrence of fungal metabolites - fumonisins at the ng/L level in aqueous environmental samples. *Sci. Total Environ.*, 524–525: 394–399.
328. Wettstein, F.E., Bucheli, T.D. (2010) Poor elimination rates in waste water treatment plants lead to continuous emission of deoxynivalenol into the aquatic environment. *Water Res.*, 44: 4137–4142.
329. Wielogorska, E., Ahmed, Y., Meneely, J., Graham, W.G., Elliott, C.T., Gilmore, B.F. (2019) A holistic study to understand the detoxification of mycotoxins in maize and impact on its molecular integrity using cold atmospheric plasma treatment. *Food Chem.*, 301: No 125281.
330. Wolf, C.E., Bullerman, L.B. (1998) Heat and pH alter the concentration of deoxynivalenol in an aqueous environment. *J. Food Prot.*, 61: 365–367.
331. Wu, C., Linden, K.G. (2008) Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. *Water Res.*, 42: 4780–4790.
332. Wu, S., Wang, F., Li, Q., Zhou, Y., He, C., Duan, N. (2019). Detoxification of DON by photocatalytic degradation and quality evaluation of wheat. *RSC Advances*, 9: 34351–34358.
333. Wu, S., Wang, F., Li, Q., Wang, J., Zhou, Y., Duan, N., Niazi, S., Wang, Z. (2020) Photocatalysis and degradation products identification of deoxynivalenol in wheat using upconversion nanoparticles@TiO<sub>2</sub> composite. *Food Chem.*, 323: No. 126823.
334. Wu, Y., Zhu, X., Chen, H., Dong, W., Zhao, J. (2016) Photodegradation of 4-tert-butylphenol in aqueous solution by UV-C, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> system. *J. Environ. Sci. Health A*, 51: 440–445.
335. Xiao, S., Cheng, M., Zhong, H., Liu, Z., Liu, Y., Yang, X., Liang, Q. (2020) Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review. *Chem. Eng. Technol.*, No 123265.
336. Xing, F., Hua, H., Selvaraj, J. N., Yuan, Y., Zhao, Y., Zhou, L., Liu, Y. (2014) Degradation of fumonisin B<sub>1</sub> by cinnamon essential oil. *Food Control*, 38: 37–40.
337. Xiong, S., Li, X., Zhao, C., Gao, J., Yuan, W., Zhang, J. (2019) The degradation of deoxynivalenol by using electrochemical oxidation with graphite electrodes and the toxicity assessment of degradation products. *Toxins*, 11: No 478.
338. Xu, C., Ye, S., Cui, X., Song, X., Xie, X. (2019) Modelling photocatalytic detoxification of aflatoxin B<sub>1</sub> in peanut oil on TiO<sub>2</sub> layer in a closed-loop reactor. *Biosyst. Eng.*, 180: 87–95.
339. Yang, J., Zhu, M., Dionysiou, D.D. (2020) What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment? *Water Res.*, No 116627.
340. Yang, Y., Pignatello, J. (2017) Participation of the halogens in photochemical reactions in natural and treated waters. *Molecules*, 22: No 1684.
341. Yazar, S., Omurtag, G.Z. (2008) Fumonisins, trichothecenes and zearalenone in cereals. *Int. J. Mol. Sci.*, 9: 2062–2090.
342. Yousefi, M., Mohammadi, M.A., Khajavi, M.Z., Ehsani, A., Scholtz, V. (2021) Application of novel non-thermal physical technologies to degrade mycotoxins. *J. Fungi*, 7: No 395.

343. Yun, H., Lim, S., Jo, C., Chung, J., Kim, S., Kwon, J.-H., Kim, D. (2008) Effects of organic acids, amino acids and ethanol on the radio-degradation of patulin in an aqueous model system. *Radiat. Phys. Chem.*, 77: 830–834
344. Zain, M.E. (2011) Impact of mycotoxins on humans and animals. *J. Saudi Chem. Soc.*, 15: 129–144.
345. Zhan, M., Yang, X., Xian, Q., Kong, L. (2006) Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances. *Chemosphere*, 63: 378–386.
346. Zhang, W., Zhou, S., Sun, J., Meng, X., Luo, J., Zhou, D., Crittenden, J. (2018) Impact of chloride ions on UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.*, 52: 7380–7389.
347. Zhang, Y., Zhang, J., Xiao, Y., Chang, V.W., Lim, T.T. (2017) Direct and indirect photodegradation pathways of cytostatic drugs under UV germicidal irradiation: Process kinetics and influences of water matrix species and oxidant dosing. *J. Hazard. Mater.*, 324: 481–488.
348. Zhao, Z., Zhang, Y., Gong, A., Liu, N., Chen, S., Zhao, X., Li, X., Chen, L., Zhou, C., Wang, J. (2019) Biodegradation of mycotoxin fumonisin B1 by a novel bacterial consortium SAAS79. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 103: 7129–7140.
349. Zhou, Y., Wu, S., Wang, F., Li, Q., He, C., Duan, N., Wang, Z. (2020) Assessing the toxicity in vitro of degradation products from deoxynivalenol photocatalytic degradation by using upconversion nanoparticles@TiO<sub>2</sub> composite. *Chemosphere*, 238: 124648.
350. Zhu, Y., Koutchma, T., Warriner, K., Shao, S., Zhou, T. (2012) Kinetics of patulin degradation in model solution, apple cider and apple juice by ultraviolet radiation. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 19: 291–303.
351. Zhu, Y., Koutchma, T., Warriner, K., Zhou, T. (2014) Reduction of patulin in apple juice products by UV light of different wavelengths in the UVC range. *J. Food Prot.*, 77: 963–971.
352. Zhu, Y., Koutchima, T. (2019) UV light technology for mycotoxins reduction in foods and beverages. u: Knoerzer, K., Muthukumarappan, K., Eds., *Innovative Food Processing Technologies*, Elsevier, Amsterdam, Holandija, str. 398–415.



## BIOGRAFIJA



Ivana Jevtić, rođena je 28.03.1988. godine, od oca Dragana i majke Radmile. Osnovnu školu „Laza K. Lazarević“ i srednju medicinsku školu „dr Andra Jovanović“ završava u Šapcu sa odličnim uspehom. Godine 2007. upisuje Osnovne akademske studije biohemije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Diplomski rad pod nazivom „Citotoksični profil 6-supstituisanih 3-okso-16,17-sekoandrost-4-en-16,17a-dinitrila“ odbranila je 2012. godine. Iste godine, upisala je master studije i završava ih 2013. godine, odbranivši master rad po nazivom „Određivanje sadržaja vitamina C u sokovima agruma“. Godine 2014. upisuje doktorske akademske studije hemije, iz oblasti analitičke hemije, pod mentorstvom prof. dr Biljane Abramović i dr Sandre Jakšić. Tema za izradu doktorske disertacije pod nazivom „Direktna i indirektna fotoliza fumonizina u različitim tipovima voda kao i procena njihove toksičnosti“ prihvaćena je od strane Nastavno-naučnog veća Prirodno-matematičkog fakulteta 24.02.2020. godine.

Tokom studija radila je kao volonter u biohemijskoj laboratoriji Doma zdravlja u Novom Sadu, zatim kao apsolvent i student master studija radila je u osnovnoj školi kao nastavnik biologije i hemije. Završila je pripravnički staž i pripravnički ispit položila u JKP „Vodovod-Šabac“. Od 2014–2021. je zaposlena na Odseku za medicinske i poslovno-tehnološke studije i u izbornom je zvanju asistenta. U tom periodu vodi vežbe iz predmeta: Hemija sa biohemijom, Biohemija, Fizička hemija, Hemija hrane, Tehnologija alkoholnih i bezalkoholnih pića i Poznavanje proizvoda. Od 2015. godine član je Komisije za kontrolu kvaliteta Odseka za medicinske i poslovno-tehnološke studije. Član je Srpskog hemijskog društva–Hemijskog društva Vojvodine. Rezultate dosadašnjeg rada publikovala je u 5 naučnih radova, od kojih su: jedan u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), jedan rad u vrhunskom časopisu nacionalnog značaja (M51), dva rada u nacionalnom časopisu (M53) i jedan rad saopšten na međunarodnom skupu štampan u celini (M33). Bila je učesnik dva naučna skupa, pri čemu su radovi saopšteni na skupu nacionalnog značaja štampani u izvodu (M64).

Novi Sad, 30.10.2021.

---

Ivana Jevtić

## SPISAK RADOVA I SAOPŠTENJA

### **Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22)**

Jevtić, I., Jakšić, S., Četojević Simin, D., Uzelac, M., Abramović, B. (2021) UV-induction of photolytic and photocatalytic degradation of fumonisins in water: Reaction kinetics and toxicity. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28: 53917–53925.

### **Rad u vrhunskom časopisu nacionalnog značaja (M51)**

Abramović, B., Jakšić, S., Dabić, I. (2017) Mikotoksini u prirodnim vodama i mogućnosti njihovog uklanjanja, *Ecologica*, 24: 981–986.

### **Radovi u nacionalnom časopisu (M53)**

Jevtic, I., Ilic Udovicic, D., Mijic, LJ., Matic, A. (2019) The possibility of satisfying vitamin C daily needs by consuming fresh orange and grapefruit, *J. Hyg. Eng. Des.*, 26: 52–57.

Dabić, I., Mijić, LJ., Jovanović, G., Tanasić, LJ. (2016) Optimizacija spektrofotometrijske metode modifikovane na mikrotitar ploče za određivanje sadržaja vitamina C, *NIR*, 8: 21–28.

### **Rad saopšten na međunarodnom skupu štampan u celini (M33)**

Ilić Udovičić, D., Mijić Lj., Jevtić I. (2019) The effect of seasonal variation on the composition of raw milk, VI International Congress “Engineering, Environment and Materials in Processing Industry”, Jahorina, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina, March 11 - 13, pp.140–146.

### **Rad saopšten na skupu nacionalnog značaja štampan u izvodu (M64)**

Jevtić, I., Jakšić, S., Uzelac, M., Abramović, B. (2019) Indirect photolysis of fumonisin B<sub>1</sub> in aqueous medium, Seventh Conference of the Young Chemists of Serbia, Belgrade, November 2, p. 39.

Jevtić, I., Jakšić, S., Uzelac, M., Abramović, B. (2019) Direct photolysis of fumonisin B<sub>1</sub> in aqueous medium, 25<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, October 7–8, p. 154.

Овај Образац чини саставни део докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта који се брани на Универзитету у Новом Саду. Попуњен Образац укоричити иза текста докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта.

## План третмана података

<b>Назив пројекта/истраживања</b>
Докторска дисертација: Директна и индиректна фотолиза фумонизина у различитим типовима вода као и процена њихове токсичности
<b>Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање</b>
а) Природно-математички факултет Универзитета у Новом Саду б) Научни институт за ветеринарство „Нови Сад“ в) Институт за онкологију Војводине
<b>Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање</b>
Развој метода праћења и уклањања биолошки активних супстанци у циљу унапређења квалитета животне средине, ОН 172042, као и у оквиру Програма научноистраживачког рада Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (број 451-03-9/2021-14/200125 и 451-03-9/2021-14/200031).
<b>1. Опис података</b>
<p>1.1 Врста студије</p> <p><i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i></p> <p><u>Докторска дисертација</u></p> <p>1.2 Врсте података</p> <p><input checked="" type="radio"/> а) квантитативни</p> <p><input type="radio"/> б) квалитативни</p> <p>1.3. Начин прикупљања података</p> <p>а) анкете, упитници, тестови</p> <p>б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи</p> <p>в) генотипови: навести врсту _____</p>

г) административни подаци: навести врсту \_\_\_\_\_

д) узорци ткива: навести врсту \_\_\_\_\_

ђ) снимци, фотографије: навести врсту \_\_\_\_\_

е) текст, навести врсту научни радови

ж) мапа, навести врсту \_\_\_\_\_

з) остало: описати лабораторијски експерименти

### 1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

#### 1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

а) Excel фајл, датотека .xlsx

б) SPSS фајл, датотека \_\_\_\_\_

в) PDF фајл, датотека .pdf

г) Текст фајл, датотека .doc

д) JPG фајл, датотека .jpg

е) Остало, датотека \_\_\_\_\_

#### 1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

а) број варијабли 7

б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) велики број

#### 1.3.3. Поновљена мерења

а) да

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) временски размак између поновљених мера је неколико минута или неколико дана

б) варијабле које се више пута мере односе се на поновљене експерименте озрачивања, поновљено одређивање концентрације озраченог једињења или поновљено одређивање токсичности

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као другим арапским бројем као и речима

Напомене: \_\_\_\_\_

*Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?*

а) Да

б) Не

*Ако је одговор не, образложити* \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## 2. Прикупљање података

### 2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

#### 2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

а) експеримент, навести тип лабораторијски експеримент

б) корелационо истраживање, навести тип корелациона анализа између промене концентрације испитиваног једињења пре и након озрачивања

ц) анализа текста, навести тип преглед научне литературе која је доступна у овом моменту

д) остало, навести шта \_\_\_\_\_

*2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).*

HPLC–FLD, TOC анализатор, јонски хроматограф, фотометар

### 2.2 Квалитет података и стандарди

#### 2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да  Не

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) Колики је број недостајућих података? \_\_\_\_\_

- б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да Не  
 в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Квалитет података је контролисан помоћу статистичке обраде података

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

Статистичком контролом добијеног резултата

### 3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у Заједнички портал свих докторских дисертација и извештаја о њиховој оцени на Универзитетима у Србији (NaRDUS) и у репозиторијуму докторских дисертација Универзитета у Новом Саду (CRIS).

3.1.2. URL адреса \_\_\_\_\_

3.1.3. DOI \_\_\_\_\_

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

а)  Да

б) Да, али после ембарга који ће трајати до \_\_\_\_\_

в) Не

Ако је одговор не, навести разлог \_\_\_\_\_

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

Докторска дисертација ће бити депонована у Заједнички портал свих докторских дисертација и извештаја о њиховој оцени на Универзитетима у Србији (NaRDUS) и у репозиторијуму докторских дисертација Универзитета у Новом Саду (CRIS)

### 3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен? \_\_\_\_\_

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

---

---

*Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.*

---

---

---

---

### 3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму?

Неограничено \_\_\_\_\_

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да  Не

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да  Не

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да  Не

Образложити

---

---

## 4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

#### 4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности ([https://www.paragraf.rs/propisi/zakon\\_o\\_zastiti\\_podataka\\_o\\_licnosti.html](https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html)) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

##### 4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да Не

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

---

##### 4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да Не

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- a) Подаци нису у отвореном приступу
  - b) Подаци су анонимизирани
  - ц) Остало, навести шта
- 
- 

## 5. Доступност података

### 5.1. Подаци ће бити

a) јавно доступни

доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

ц) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Уз захтев и писмено одобрење власника података

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима: Уз добијањем шифре од власника података за приступ подацима који су похрањени на Репозиторијуму Универзитета у Новом Саду



5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

Ауторство-некомерцијално-без прераде

## 6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

Ивана Јевтић (ivana.dabic@yahoo.com)

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу

особе која одржава матрицу с подацима

Ивана Јевтић (ivana.dabic@yahoo.com)

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

Ивана Јевтић (ivana.dabic@yahoo.com)