

Review Paper

Review on the Combined Effect of Cold Plasma Treatment Technology and Cyanobacteria in Heavy Metal Removal such as Zinc, Calcium, and Magnesium¹

Yasaman Najafi², Bahareh Nowruzi^{*3} and Amir Hossein Sari⁴

Received: 2022.07.13

Revised: 2022.10.17

Accepted: 2023.01.10

Abstract

The presence of heavy metal ions dissolved in tap water poses serious problems for human health. With the rapid growth of the world's population, the need to improve current technology for water purification and in order to provide safe drinking water is constantly increasing. Compared to various conventional heavy metal removal methods, cyanobacteria-mediated heavy metal removal is a more advantageous method, because of the cost-effective, on-site, and green chemistry approach. Cyanobacteria are a very suitable tool for the sequestration of metals because they can simultaneously divide the metal through biosorption and bioaccumulation. Bioabsorption is a cell surface occurrence, while bioaccumulation occurs inside the cell. In addition, the use of plasma technology as a driving force increases the percentage of metal removal in different periods. To write this article, a detailed search was carried out from the authors' experiences and articles and the latest articles available in PubMed, Web of Science, Google Scholar, ScienceDirect, Scopus, Medline, and Scientific Information Database databases. A review of the available articles showed that although there are many studies on the use of cyanobacteria in the removal of heavy metals, their combined use with plasma technology in biological treatment has been less studied. As a result, the purpose of this article is to review the separation of cyanobacteria in heavy metal ions from wastewater and the defense mechanism of cyanobacteria against metal-induced toxicity. In addition, we attempt to compare the ability of different species of cyanobacteria to separate heavy metals from water under different environmental conditions by producing exopolysaccharides and biosynthetic pathways. The results of this study can provide a complete picture of the identification and implementation of an applied bioremediation technique on an industrial scale that is cost-effective and environmentally sustainable.

Keywords: *Plasma Technology, Heavy Metals, Bioremediation, Cyanobacteria.*

¹ DOI: 10.22051/ijap.2023.41033.1289

² M. Sc. Graduated, Department of Biotechnology, Faculty of Converging Sciences and Technologies, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran. Email: yasi.naji7496@gmail.com

³ Assistant Professor, Department of Biology, Faculty of Converging Sciences and Technologies, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran. (Corresponding Author), Email: bahareh.nowruzi@srbiau.ac.ir

⁴ Assistant Professor, Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. Email: amirsari@gmail.com

مروری بر کارایی ترکیبی فناوری پلاسما و سیانوباکتری‌ها در

حذف فلزاتی چون روی، کلسیم و منیزیم^۱

یاسمن نجفی^۲، بهاره نوروزی*^۳ و امیر حسین ساری^۴

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۲۲

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۰۷/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۲۰

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران

دانشکده فیزیک، دانشگاه الزهرا

سال سیزدهم، پیاپی ۴۲، بهار ۱۴۰۲

صص ۷۵ - ۱۱۶

چکیده:

حضور یون‌های فلزات سنگین حل شده در آب‌های لوله کشی، مشکلاتی جدی برای سلامت انسان ایجاد می‌کند. با رشد سریع جمعیت جهان و به منظور ارائه آب آشامیدنی سالم، نیاز به بهبود فناوری نوین برای تصفیه آب همواره رو به افزایش است. در مقایسه با روش‌های مختلف و مرسوم حذف فلزات سنگین، استفاده از سیانوباکتری‌ها یک روش بالقوه است، چرا که افزون بر رویکرد مقرون به صرفه، قابل اجرا در محل و جز روش‌های شیمی سبز می‌باشد. در حقیقت سیانوباکتری‌ها، ابزار بسیار مناسبی برای جداسازی فلزات هستند چرا که می‌توانند به صورت همزمان فلز را از راه جذب زیستی و تجمع زیستی جدا کنند. جذب زیستی یک پدیده سطح سلولی است، در حالی که تجمع زیستی در داخل سلول رخ می‌دهد. افزون بر این، استفاده از فناوری پلاسما به عنوان عامل محرک، درصد حذف فلزات را در دوره‌های زمانی مختلف افزایش می‌دهد. برای نگارش این مقاله، هم از تجربیات و مقالات نویسندگان مقاله و هم از جدیدترین مقالات موجود در پایگاه‌های اطلاعاتی *ScienceDirect*، *Scopus*، *Google Scholar*، *Pub Med*، *Web of Science* و *ScienceDirect* استفاده شده است. بررسی مقالات موجود نشان داد که اگر چه مطالعات بسیاری در زمینه کاربرد سیانوباکتری‌ها در حذف فلزات سنگین وجود دارد، اما استفاده ترکیبی آن‌ها با فناوری پلاسما در تصفیه زیستی کمتر مطالعه شده است. از این رو، هدف این مقاله، مروری بر کارایی ترکیبی فناوری پلاسما و سیانوباکتری‌ها در حذف فلزاتی چون روی، کلسیم و منیزیم در صنایع آب و فاضلاب و ساز و کار دفاعی سیانوباکتری‌ها در برابر سمیت ناشی از فلزات است. افزون بر این، توانایی گونه‌های مختلف سیانوباکتری برای جداسازی فلزات سنگین از آب در شرایط محیطی مختلف با تولید آگزوبیلی ساکاریدها و مسیرهای بیوسنتزی مقایسه خواهد شد. نتایج بدست آمده از این مطالعه تصویری کامل برای شناسایی و اجرای یک روش کاربردی زیست پالایی در مقیاس صنعتی ارائه می‌دهد که مقرون به صرفه بوده و از نظر زیست محیطی پایدار است.

واژگان کلیدی: فناوری پلاسما، فلزات سنگین، زیست پالایی، سیانوباکتری‌ها.

^۱ DOI: 10.22051/ijap.2023.41033.1289

^۲ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه بیوتکنولوژی، دانشکده علوم و فناوری‌های همگرا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران. Email: yasi.naji7496@gmail.com

^۳ استادیار، گروه بیوتکنولوژی، دانشکده علوم و فناوری‌های همگرا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران. (نویسنده مسئول) Email: bahareh.nowruzi@srbiau.ac.ir

^۴ استادیار، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران. Email: amirsari@gmail.com



۱. مقدمه

درهم‌تنیدگی فلزات سنگین ذرات خارجی هستند که کیفیت سطح و آب‌های زیرزمینی را کاهش داده و حتی در غلظت‌های بسیار پایین سمی هستند. فلزات سنگین چگالی بالایی داشته ($\sim 5 \text{ g/cm}^3$) و غیرقابل تجزیه می‌باشند. این فلزات از راه‌های متفاوتی چون فعالیت‌های صنعتی، معدن، فعالیت‌های کشاورزی، فاضلاب و فعالیت‌های طبیعی (هوازدهی و فرسایش سنگ بستر)، به حوزه‌های آبخیز^۱ انتقال می‌یابند. زمانی که این فلزات به آب منتقل می‌شوند با واکنش‌های بیوشیمیایی بی‌شمار بر موجودات آبی و سطوح غذایی مرتبط با این موجودات تاثیر می‌گذارند. به ویژه زمانی که میزان این فلزات از حد آستانه بیشتر شوند (محدوده ۱-۲۰۰۰ ppm براساس یون‌های فلزات)، سبب زیست‌انباشتگی^۲ می‌گردند. هنگامی که گونه‌های آبی این فلزات سنگین را که از حد آستانه گذشته‌اند، مصرف کنند، بسیاری از عملکردهای بیولوژیکی در آن‌ها چون مهار آنزیم و تحلیل چربی‌ها دچار اختلال می‌شوند. فلزات سنگین چون کرومیوم، نیکل، وانادیوم، کبالت و آرسنیک به عنوان کاتالیزورهای اکسایش-کاهش^۳ عمل کرده و رادیکال‌های آزاد ایجاد می‌کنند، از این رو سبب تخریب پروتئین‌ها و DNA می‌شوند. اثر سرطان‌زای واکنش‌های اکسایش-کاهش سبب فعال شدن عوامل رونویسی، سیگنال‌های جهش، دخالت در بازسازی DNA، کم‌خونی همولیتیک و غیره می‌شود (۱-۱۱).

تأثیر فلزات سنگین بر پوشش گیاهی شامل مهار رشد و جوانه زنی، مهار آنزیم‌های ضروری است و همچنین مانعی برای جذب مواد مغذی و فعالیت‌های متابولیکی و اعمال حیاتی در گیاهان هستند. بسیاری از بیماری‌های ناشی از فلزات در ماهی‌ها رخ می‌دهد که عوارض آن شامل مارپیچی شدن، سیاه شدن قسمت دم و تغییر در فعالیت سوخت و ساز بدن^۴ است که در نهایت منجر به مرگ می‌شود. در نهایت، وقتی انسان این گیاهان و ماهی‌های غنی از فلزات سمی را مصرف کند، اثرات بیماری‌زا و سرطان‌زای متفاوتی بر سلامت انسان خواهد داشت که در اثر زیست‌انباشتگی این فلزات

¹ Watershed

² Bioaccumulate

³ Redox catalysts

⁴ Metabolic



پدیدار شده‌اند. دو منبع اصلی طبیعی و آنتروپوژنیک^۱ برای ورود فلزات سنگین به آب وجود دارد. منابع طبیعی شامل فعالیت‌های آتشفشانی، فرسایش خاک، فعالیت‌های موجودات زنده و فرسایش سنگ‌ها و مواد معدنی در هوا است. در حالی که منابع آنتروپوژنیک عبارتند از: دفن زباله، احتراق سوخت، آب‌های جاری در خیابان، فاضلاب، فعالیت‌های کشاورزی، معدن‌کاری و آلاینده‌های صنعتی چون رنگ‌های نساجی. در سال‌های اخیر افزایش جدی آلودگی منابع آب مشاهده شده است. اگرچه هنوز روش منطقی و کارسازی برای حذف یون‌های فلزات سنگین از آب وجود ندارد. با این حال، به تازگی تلاش‌هایی در راستای حذف فلزات سنگین سمی از فاضلاب با استفاده از فرآیندهای شیمیایی قدیمی مختلف از جمله: فیلتراسیون تبادل یون، انعقاد کاتالیزوری^۲ و رسوب آهک^۳، نانوفیلتراسیون و جذب انجام شده است. این فرآیندها، به جز رسوب آهک، محدودیت‌هایی چون نیاز به هزینه و انرژی بالا دارند. فرآیند رسوب آهک، اگرچه کم‌هزینه است و می‌تواند به صورت چشم‌گیری سبب رسوب فلزات شود، اما این روش نیازمند مقدار زیادی آهک جهت حذف فلزات از آب است. از این رو، این فرآیند رسوب مضاعفی تولید می‌کند که خود نیازمند تیمار است و این رسوب‌ها دوباره آسیب‌های زیست محیطی طولانی مدت ایجاد می‌کنند (۲۶-۱۲، ۴، ۲، ۱).

وجود آلاینده‌های آلی در آب به دلیل تأثیر منفی بر محیط زیست و انسان، نگرانی قابل توجهی را ایجاد کرده است. افزون بر این، کمبود منابع آب شیرین منجر به توجه جدی برای استفاده دوباره از آب با استفاده از تصفیه فاضلاب شده است. امروزه فرآیند اکسیداسیون پیشرفته^۴ به دلیل تولید اکسیدان‌های قوی، مزیت‌هایی نسبت به روش‌های قدیمی تصفیه دارد. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند تخلیه الکتریکی پلاسما، کاربرد گسترده‌ای برای تیمار فاضلاب دارد.

پلاسما یک گاز نیمه یونیزه است که می‌تواند با کمک تخلیه‌های الکتریکی متفاوت تولید شود. پلاسما از دیدگاه چگالی، فشار یا دما به دو گروه اصلی، حرارتی و غیرحرارتی طبقه‌بندی می‌شود. پلاسما حرارتی (اغلب تخلیه آرک، مشعل یا فرکانس رادیویی) با انرژی کافی افزوده می‌شود تا عناصر پلاسما در تعادل حرارتی قرار گیرند. در حالی که پلاسما غیرحرارتی با استفاده از توان کمتر زمانی که دمای الکترون پرانرژی بسیار بالاتر از دمای مولکول‌های گاز باشد به دست می‌آید. فناوری‌های مختلف، در پلاسما تخلیه، بر اساس تخلیه‌های الکتریکی با ولتاژ بالا به صورت

¹ Anthropogenic

² Catalytic coagulation

³ Lime precipitation

⁴ Advanced oxidation processes (AOPs)



مستقیم در آب (تخلیه الکترویدرولیک) یا در فاز گازی بالای آب (پلاسمای غیرحرارتی) در مقالات گزارش شده‌اند، از قبیل تخلیه‌های کرونای پالسی، تخلیه‌های سد دی الکتریک، گلایدینگ آرک و الکترولیز تخلیه تماسی (۲۷).

پلاسمای غیرحرارتی^۱ جزئی از فناوری سبز به شمار می‌رود و برای تصفیه آب مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. تمرکز بیشتر مطالعات جهت غیرفعال کردن میکروارگانیسم‌ها و تجزیه ترکیبات آلی در فاضلاب، بر روی پلاسمای غیرحرارتی است (۲۸).

گونه‌های واکنش پذیر تولید شده در پلاسما در محیط مایع یا گاز-مایع به مولکول‌های آلاینده حمله کرده و آن‌ها را تجزیه می‌کنند. فرآیند پلاسمای غیرحرارتی گاز مایع رویکردی امیدوار کننده برای از بین بردن آلاینده‌های میکروبی و شیمیایی در آب است. ترکیب فناوری پلاسمای غیرحرارتی با سایر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، روشی سودمند برای حذف آلاینده‌های شیمیایی در آب است. البته باید توجه داشت که کاربرد صنعتی پلاسمای غیرحرارتی و فرآیندهای کمکی برای کاربرد تصفیه آب به تلاش‌های پژوهشی قابل توجهی احتیاج دارد. البته باید جدای از نظارت بر شکل نگرفتن محصولات واسطه مخرب، بر شناسایی ساز و کارهای دقیق درگیر در فرآیندهای ضد آلودگی، صرفه‌جویی در هزینه‌ها، صرفه‌جویی در انرژی و کاهش زمان نیز تمرکز کرد. افزون بر این، پس از اتمام فرآیند تصفیه باید امکان باقی ماندن گونه‌های واکنش پذیر در آب را به کمترین میزان رسانید (۳۹-۲۹، ۲۵).

جهت تیمار آب، تخلیه سد دی الکتریک (DBD) به کمک الکترودهای کوآکسیال^۲ انجام می‌شود. وقتی DBD با استفاده از هوای اتمسفر صورت می‌پذیرد، الکترون‌های آزاد پراثری، نور فرابنفش (UV) و تعداد متنوعی از گونه‌های فعال در شکاف الکترودی^۳ تولید می‌شوند. این گونه‌ها برخلاف واکنشگرهای شیمیایی مورد استفاده در تیمار آب، عمر کوتاهی دارند (۳۹-۳۳، ۳۱-۲۹، ۲۵).

گاهی اکسیداسیون یون‌های فلزات سنگین به کمک واکنشگرهای اکسیداسیون، رسوبات اکسید فلزات تولید می‌کنند. این رسوبات اکسید فلزات را می‌توان به سادگی به کمک فیلتراسیون و رسوب‌سازی از آب زدود. همچنین گونه‌های اکسیژن فعال مانند رادیکال‌های اکسیژن، رادیکال OH و ازون که در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مورد استفاده قرار می‌گیرد، می‌توانند یون‌های

¹ Non-thermal plasma

² The coaxial electrode

³ Active species produced in the electrode gap



فلزات در مایع را به شکل مؤثری اکسیده کنند. در میان این گونه‌ها، ازون یکی از پایدارترین گونه‌های فعال است. امروزه، تیمار آب لوله‌کشی با ازون بسیار پیشرفت کرده و به صورت عملی اجرا می‌شود و می‌تواند به صورت قابل توجهی یون‌های فلزات موجود در آب را حذف کند. این روش به عنوان مطالعه‌ای جدید در نظر گرفته می‌شود که یون‌های فلزات را از آب با استفاده از اکسیژن در پلاسما DBD، حذف می‌کند (۴۳-۴۰، ۲۵).

افزون بر آن، روش‌های زیست‌پالایی در برابر روش‌های پالایشی شیمیایی^۱ پایدارتر، بیشتر دوستدار محیط زیست و مقرون به صرفه‌تر هستند. میکروبهایی که جهت حذف فلزات سمی استفاده می‌شوند، به دلیل اندازه کوچک و نسبت سطح به حجم بالایی که دارند، نسبت به روش‌های شیمیایی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. بنابراین سطح تماس وسیعی برای پیوندهای فلزات فراهم می‌کند. مطالعات اخیر انجام شده پیرامون پالایش روغنی که در آب اقیانوس ریخته شده است، نشان می‌دهد زیست‌پالایی نسبت به روش‌های پالایشی شیمیایی دارای مزایای قابل توجه است (۴۷-۴۴، ۲).

سیانوباکتری‌ها بزرگترین و متنوع‌ترین گروه از نژاد فتوسنتتیک‌ها هستند که یوکاریوت نیستند. زیستگاه سیانوباکتری‌ها از آب شفاف و مرجانی تا محیط‌های خاکی متنوع است و حتی توانایی تحمل شرایط سخت محیطی را نیز دارند. سیانوباکتری‌ها در رشد و بقا جداگانه عمل کرده و می‌توانند نیتروژن اتمسفری را تثبیت کرده و فتواتوتروف^۲ باقی بمانند. سیانوباکتری‌ها می‌توانند به کمک روشی به نام گیاه پالایی^۳، فاضلاب را سم‌زدایی کنند. ارگانسیم‌های هم‌نژاد با سیانوباکتری‌ها ویژگی‌های منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند که آن‌ها را به ابزار مناسبی برای سم‌زدایی زیستی^۴ از آب آلوده شده با فلزات سنگین، تبدیل کرده است. برای مثال، ویژگی‌های دیواره سلولی عبارتند از: گروه‌های OH^- ، COO^- و غیره، محل‌های اتصال یکسان و یکنواخت به فلز در داخل سلول (متالوتیونین^۵، فیتوکلانتین^۶ و پلی فسفات)، بازده حذف بالا، مقرون به صرفه بودن و ظرفیت نگهداری عالی. این ویژگی‌ها به تجزیه یون‌های فلزی از راه فرآیندهای جذب و انباشت کمک می‌کنند (۴۸-۵۰، ۴۴، ۵۰).

¹ Chemical remediation

² Photoautotrophic

³ Phycoremediation

⁴ Biotoxification

⁵ Metallothionine

⁶ Phytochelatine



هدف از این مقاله مروری، بررسی روش‌های مختلف جداسازی فلزات سنگین از آب به کمک سیانوباکتری‌ها است. در کنار آن مسیرهای مختلف بیوستز پلیمر دیواره سلولی سیانوباکتری‌ها که با استفاده از آن فلزات سنگین اغلب جذب زیستی می‌شوند، مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. همچنین ساز و کار اصلاح فلزات از راه پلیمرهای بدست آمده، توضیح داده می‌شود. افزون بر این، حذف یون‌های فلزی از آب به کمک روش اکسیداسیون ازون با استفاده از DBD، با تبدیل یون‌های فلزی به شکل اکسید آن در تیمار با ازون به صورت کامل توضیح داده می‌شود.

۲. روش‌های جداسازی فلزات سنگین با استفاده از سیانوباکتری‌ها

میکروارگانیسم‌ها، فلزات را با استفاده از روش‌های جذب برون سلولی^۱ و جذب داخل سلولی^۲ جذب می‌کنند. جذب خارج سلولی روش فعالی است که به عنوان هدایتگر متابولیکی در نظر گرفته شده و زیست انباشتگی^۳ نامیده می‌شود و روش غیرفعال آن که به عنوان هدایتگر غیرمتابولیکی در نظر گرفته می‌شود، جذب زیستی^۴ نام دارد (۵۴-۵۱).

۱-۲ جذب زیستی و انتقال

در pH فیزیولوژیکی، فلزات سنگین با استفاده از سیانوباکتری‌ها از راه جذب زیستی جدا می‌شوند. دیواره سلولی باکتری‌ها دارای بار منفی است که منجر به برهم کنش یونی با فلزات سنگین با بار مثبت از محیط اطراف می‌شود. گروه‌های عاملی با بار منفی هم در سطح سلولی موجود زنده و هم در سطح سلولی موجود غیرزنده وجود دارند. از این رو، با فرآیند جذب زیستی، بیومس غیرزنده و زنده می‌توانند یون‌های فلزات سنگین را به صورت هم‌زمان جذب کنند، اگرچه، جداسازی فلز از راه بیومس غیرزنده سریع‌تر است. هر زمانی که یون‌های فلزی به داخل سلول منتقل شوند، جداسازی می‌تواند رخ دهد. سیانوباکتری‌ها در زمان جابه‌جایی توانایی تبدیل یون‌های فلزات سنگین به شکل بی‌ضرر را دارند. جذب بیولوژیکی نیز با کمک گروه‌های عملکردی گیرنده‌های پپتیدوگلیکان سطح سلول با روش‌های مختلف انجام می‌شود (۵۴-۵۱، ۴۸، ۲).

روش ۱: گروه‌های کربوکسیل پپتیدوگلیکان سطوح جذب عالی برای فلزات سنگین فراهم می‌کنند. جذب ممکن است با اتصال فلزات به پروتئین‌های غشایی، لیپیدها، لیپوپلی ساکاریدها و

¹ Absorption (extracellular)

² Adsorption (intracellular)

³ Bioaccumulation

⁴ Biosorption



اگزوپلی ساکاریدها انجام شود. در این میان، اگزوپلی ساکاریدها^۱ نقش مهمی در جداسازی فلزات با عمل اسید اورونیک دارند، چرا که آنیونیتی (ویژگی آنیونی) بالایی دارند.

روش ۲: جا به جایی یون فلزی در داخل غشای سلولی زمانی رخ می‌دهد که یک شیب غلظت یون فلزی بین محیط خارج و داخل سلولی وجود داشته باشد. انتقال فعال یون‌های فلزی در داخل سلول با استفاده از پروتئین‌های ناقل انجام می‌شود.

روش ۳: اتصال به پروتئین‌های کلات کننده^۲ یکی دیگر از ابزارهای انتقال فعال است. سیانوباکتری‌ها متالوتیونین^۳ (پروتئین کلات کننده) را در سیتوپلاسم سنتز می‌کنند که شامل بقایای سیستئین غنی از تیول است. هنگامی که یون‌های فلزی به داخل سیتوپلاسم وارد شوند، به جداسازی یون‌های فلزی کمک می‌کنند. افزون بر متالوتیونین‌ها، فیتو کلاتین‌ها^۴ و پلی فسفات‌ها نیز به یون‌های فلزی متصل شده و آن‌ها را سم‌زدایی می‌کنند. پس از تشکیل کمپلکس‌های آلی فلزی، آن‌ها برای ذخیره، به بخش‌های تقسیم‌بندی سلولی (چون واکوئل) منتقل می‌شوند. این فرآیند به حفظ غلظت یون سیتوپلاسمی و سم‌زدایی کمک می‌کند (۶۷-۵۵، ۵۳، ۵۱، ۲).

۳. سنتز اگزوپلی ساکارید سیانوباکتری (EPS) و جداسازی فلز از راه جذب

زیستی

جذب زیست‌محیطی یون‌های فلزی در بخش خارج سلولی سیانوباکتری با استفاده از EPS، که یک پلیمر طبیعی با وزن مولکولی بالا است، انجام می‌شود. بر اساس توصیف‌های ساختاری، EPS شامل پلی ساکاریدهای مختلف، پروتئین‌ها، لیپیدها، نوکلئوتیدها و متابولیت‌های ثانویه با طیف گسترده‌ای از گروه‌های منفی عملکردی (کربوکسیلات، سولفات، سولفیدریل، آمید، آمین و اسید اورونیک) است که محل اتصال یون‌های فلزی را فراهم می‌کند. بیشتر EPS با استفاده از سیانوباکتری‌ها سنتز شده و به محیط خارج سلولی انتقال می‌یابد. چهار نوع آنزیم مسئول تولید EPS هستند: (۱) هگزوکیناز مسئول فسفوریلاسیون گلوکز به گلوکز-۶- فسفات است، (۲) اوریدین-۵- دی فسفات گلوکز پیروفسفوریلاز میانجی تبدیل گلوکز یک فسفات به یوریدین دی فسفات گلوکز است، (۳) گلیکوزیل ترانسفرازها مسئول انتقال نوکلئوتیدهای قند به یک واحد تکرار شونده متصل

¹ Exopolysaccharides (EPS)

² Chelating proteins

³ Metallothionein

⁴ Phytochelatin



به لیپید حامل گلیکوزیل هستند، (۴) آخرین گروه از آنزیم‌ها، پلیمرها هستند که مسئول پلیمریزاسیون ماکرومولکول‌های خارج از غشای سلولی می‌باشند (۷۸-۶۸، ۶۱، ۵۹).
روش اصلی جذب زیستی یون‌های فلزات سنگین با واسطه EPS در دیواره سلولی سیانوباکتری شامل تبادل یونی، جذب، کمپلکس شدن و رسوب سطحی می‌شود. جذب فلز اغلب با استفاده از گروه کربوکسیلیک صورت می‌گیرد. افزون بر گروه کربوکسیل EPS، گروه‌های فسفریک و هیدروکسیل در EPS به شکل قابل توجهی به جداسازی یون‌های فلزی کمک می‌کنند. وجود اسید اورونیک و سولفات بالاترین بار منفی سطحی را برای اتصال با یون‌های فلزی با بار مثبت ایجاد می‌کنند (۸۰، ۷۹، ۴۳).

۴. اصلاح EPS برای جذب زیستی

سیانوباکتری‌های وحشی^۱ ممکن است ارگانیزم ایده‌آلی برای همه انواع عملیات حذف یون فلزات سنگین نباشند. برای مبارزه با همه این چالش‌ها، سیانوباکتری‌های مهندسی شده ممکن است جایگزین خوبی برای عملیات ایده‌آل حذف فلزات سنگین باشند. اصلاح ژنتیکی سبب افزایش جذب بهینه یون فلزات سنگین در سطح سلول می‌شود. سیانوباکتری‌های EPS ماهیت بسیار پیچیده‌ای دارند. اگرچه دانش در مورد بیوسنتز EPS هنوز کافی نیست، مهندسی مسیر سنتز EPS ممکن است بینش‌هایی را برای بهینه‌سازی تولید EPS ارائه دهد. سه روش زیر می‌توانند EPS را از نظر ژنتیکی تغییر دهند (۶۲، ۵۸).

(۱) افزایش در دسترس قرار دادن کربن، برای مثال اضافه کردن ساکارز، گلیکوزیل گلیکوسرول و گلیکوژن به محیط کشت ممکن است سینک کربن را به سمت تولید پلی ساکارید بیشتر میل دهد (۷۵، ۸۱).

(۲) نوکلئوتیدهای قندی می‌توانند تولید EPS بالایی را القا کنند. انجام مهندسی متابولیسم، سطح بیان آنزیم‌ها (فسفوگلوکوموتاز، UDP-گلوکز پیروفسفوریلاز، UDP-گلوکز دهیدروژناز و UDP گالاتوز-۴-اپی مراز) را افزایش می‌دهد، که مسئول تامین پیش ساز قند نوکلئوتیدی است و ممکن است سبب افزایش تولید EPS شود (۸۲).

¹ Wild type cyanobacteria



(۳) تجمع واحدهای مونوساکاریدها درون پلی ساکاریدها ممکن است با بیان بیش از حد گلیکوزیل ترانسفراز در ارتباط باشند و پلی ساکاریدها را به عنوان EPS به خارج از سلول منتقل کنند (۸۴). (۸۳)

۵. جداسازی یون های فلزی سیانوباکتری با تجمع زیستی^۱

تجمع زیستی شامل جداسازی آنزیمی یون های فلزی در داخل سلول است. هنگامی که شیب یون فلز خارج سلولی بیشتر از یون فلز درون سلولی باشد، انتقال یون فلز به داخل سلول آغاز می شود و در پی آن تجمع زیستی رخ می دهد. یون های فلزات سنگین با کمک پورین ها از غشای خارجی به پری پلاسما منتقل می شوند. از پری پلاسما به سیتوپلاسما، یون های فلزی از راه سه پروتئین متفاوت یعنی کانال ها، حامل های ثانویه و انتقال دهنده فعال اولیه، منتقل می شوند. کانال ها واسطه انتقال غیرفعال، انرژی بر و وابسته به شیب یون فلزی هستند. حامل های ثانویه وابسته به انرژی هستند و به نیروی محرکه پروتئین بستگی دارند. انتقال دهنده فعال اولیه شامل یک پمپ پروتئینی است و یون های فلزی را از راه هیدرولیز ATP جابجا می کند. هنگامی که یون های فلزی در داخل سیتوپلاسما قرار دارند، با اجزای اتصال فلزی کمپلکس می سازند. کمپلکس سازی با متالوتیونین، فیتوکلانتین ها و پلی فسفات ها انجام می شود. هنگامی که فلز وارد سلول می شود، می تواند با استفاده از فعالیت های متابولیکی سلول به اشکال کمتر سمی یا بی ضرر تبدیل شود. اگر این روش از کار بیفتد، سلول اثرات سمی فلزات را در غلظت های بالا تجربه می کند (۵۵، ۵۸، ۸۵).

۶. روش های مهندسی سیانوباکتری ها برای تجمع زیستی فلزات سنگین

سیانوباکتری های نوع وحشی ممکن است به صورت تاثیر گذار در محیط های متفاوت جداسازی یون های فلزی را انجام ندهند. هر گونه دارای محدودیت هایی در عملیات جداسازی فلز با واسطه انباشت زیستی است. برای دستیابی به بازده بهینه تجمع زیستی فلز از راه سیانوباکتری ها، بیان پروتئین نو ترکیب ممکن است انتخاب مناسبی باشد. روش های مهندسی شده زیر توانایی افزایش تجمع زیستی فلز را دارند (۵۸، ۸۶).

(۱) پروتئین های انتقال دهنده سیانوباکتری ها برای انتقال یون های فلزات سنگین از پری پلاسما به سیتوپلاسما، شامل کانال ها، انتقال دهنده های ثانویه و انتقال دهنده های فعال اولیه هستند. برخی از

^۱ Bioaccumulation

انتقال دهنده‌ها جدا از انرژی (کانال‌ها) هستند اما به شیب فلزی وابسته می‌باشند، در حالی که باقی ناقل‌ها وابسته به انرژی و جدا از شیب یون فلز هستند (۸۷، ۶۹، ۵۸).

(۲) بهبود یک سامانه ذخیره‌سازی یون فلزات سنگین ممکن است با بیان پروتئین‌های متصل شونده به فلز سیتوپلاسمی بدست آید. یکی از این پروتئین‌ها متالوتیونین غنی از سیستئین^۱ است که مربوط به ابرخانواده پلی‌فیلتیک پروتئین‌های اتصال به فلز^۲ است. جایگزینی برای MTها پروتئین‌های غنی از هیستیدین است. به عنوان مثال، Hpn از هلیکوباکتر پیلوری به عنوان یک پروتئین ذخیره فلز عمل می‌کند. گزینه‌های دیگری برای ذخیره‌سازی فلزات مانند پلی فسفات و فیتوکلانتین وجود دارد (۸۸، ۵۸، ۶۹).

۷. روش دفاعی سیانوباکتری‌ها در برابر سمیت ناشی از فلزات

وقتی یون‌های فلزات سنگین به داخل سلول می‌رسند، به دلیل ظرفیت ذخیره‌سازی بیش از حد فلز سلول، استرس فیزیولوژیکی زیادی ایجاد می‌کنند. اثرات سمی ناشی از یون فلزات سنگین بر روی سیانوباکتری‌ها اشکال مختلفی دارد، چراکه می‌توانند گروه‌های عملکردی مولکول‌های مهم را مسدود کنند، گونه‌های اکسیژن فعال سلولی (ROS) چون؛ سوپراکسید، پراکسید هیدروژن، اکسیژن منفرد، رادیکال هیدروکسیل و سپس، آسیب سلولی را القاء کنند و منجر به مرگ سلولی متوالی شوند. برای مبارزه با سمیت ناشی از فلز، سیانوباکتری‌ها روش‌های مختلفی دارند. اولین خط دفاعی EPS است. گروه عاملی منفی در ترکیب EPS مقدار زیادی یون فلزات سنگین را جدا می‌کند. هنگامی که یون‌های فلزات سنگین با کمک پروتئین‌های ناقل مختلف وارد سیانوباکتری‌ها می‌شوند، سیانوباکتری‌ها پپتیدهای اتصال فلزی (متالوتیونین و فیتوکلانتین) را برای سم‌زدایی یون‌های فلزی سنتز می‌کنند. حالت دفاعی دیگر بیان پروتئین‌های ضد پروتئین در داخل سلول است که یون‌های فلزی آزاد را به خارج از سلول منتقل می‌کنند (۹۲-۸۹، ۶۸، ۵۳، ۴۴، ۴۳).

افزون بر تمام این روش‌های دفاعی، اگر یون‌های فلزی آزاد در سلول‌های سیانوباکتری باقی بمانند، با تولید کمپلکس‌های بیولوژیکی یا بیوشیمیایی مختلف، سبب ایجاد سمیت یون‌های فلزی می‌شوند. مطالعات مختلف نیمه از بیشینه غلظت مهار (IC50) این غلظت یون فلزی آزاد را بر روی سیانوباکتری‌ها گزارش کردند. رادفر^۳ و همکاران، مقادیر IC50 را در محدوده ۲۰ mmol/L - ۰/۰۱ بر روی سیانوباکتری‌های مورد مطالعه مختلف گزارش کردند، در حالی که آتا^۴ و همکاران،

¹ Metallothionine (MTs)

² Metal-binding proteins (MBPs)

³ Rodgher

⁴ Ota



مقدار جهانی ۵/۳ میلی گرم در لیتر یون‌های فلزات سنگین را برای اثرات سمی روی هفت گونه مختلف سیانوباکتری گزارش کردند (۹۵-۹۳، ۶۸).

۸. کاربرد سیانوباکتری‌های مختلف در حذف فلزات سنگین

برخی ویژگی‌ها، از قبیل؛ ویژگی‌های دیواره سلولی، سامانه‌های انتقال مختلف و انتشار EPS، سیانوباکتری‌ها را به گزینه‌ای عالی برای حذف فلزات سنگین تبدیل می‌کند. گونه‌های مختلف سیانوباکتری گزارش شده‌اند که یون‌های فلزات سنگین را از راه جذب زیستی یا تجمع زیستی و در بسیاری از موارد از هر دو راه جدا می‌کنند. برای مثال برخی از گونه‌ها یون‌های فلزات سنگین را با جذب زیستی از راه EPS جدا می‌کنند. به عنوان مثال سویه‌های *Anabaena doliolum*، *Cyanospira Scenedesmus quadricauda*، *Tolypothrix ceytonica*، *Cyanospiracapsulata* ATCC43193، *Nostoc PCC7936 capsulate*، *Microcystis* sp.، *Limnococcus* sp.، *Nostoc PCC7936*، *Cyanothece*، *Spirulinam platensis*، *Synechococcus* sp. در این امر بسیار کارآمد هستند (۱۰۳-۹۶، ۴۳، ۴۸، ۵۴).

مطالعات مختلف، گروه‌های عملکردی متفاوتی را در EPS سیانوباکتری پیدا کردند که مسئول جذب یون‌های فلزی هستند. ارنستو میکلتی و همکاران (۲۰۰۸)، دریافتند که گروه کربوکسیل و آمید مسئول اتصال مس با *Gloeothece* sp. هستند. گروه‌های هیدروکسیل، آمید، کربوکسیل، سولفات و کربونیل *Anabaena doliolum* به جذب بیولوژیکی کادمیوم از آب کمک می‌کنند. کروم (iii) و کروم (vi) با کمک گروه هیدروکسیل و آمید کلرلا مینیات و همچنین با کمک گروه عاملی هیدروکسیل و آمید *Synechocystis* sp. PCC6803 جذب شدند. چچناکا^۱ و همکاران دریافتند که حتی در مورد سلول‌هایی از گونه‌های سیانوباکتری مشابه، که در شرایط شدت نور و غلظت گلوکز مختلف کشت شوند، ویژگی‌های جذب زیستی متفاوتی وجود دارد (۱۰۴، ۹۸، ۷۶، ۵۶).

مطالعات نشان داده است که در مقایسه با سایر سیانوباکتری‌های مورد مطالعه، کشت *A. oryzae* بازده حذف بالایی برای Cd^{2+} و به دنبال آن برای Pb^{2+} ، Zn^{2+} ، Fe^{2+} ، Cu^{2+} و Mn^{2+} نشان داد. همچنین گونه‌های سیانوباکتری که فلزات سنگین را در داخل سلول از راه تجمع زیستی جذب

^۱ Chojnacka



می کند، شامل *Spirulina*، *Nostoc muscorum*، *Synechococcus* sp. PCC 7942، *Limnocooccus* sp. *fusiformis* هستند. افزون بر این، بسیاری از گونه‌ها فلز را با هر دو فرآیند از آب جدا می‌کنند. برای مثال، *Limnocooccus* sp. (sen)، *Synechococcus* sp. PCC 7942. گزینه‌های بهتر برای حذف فلزات سنگین ممکن است شامل *Limnocooccus* sp.، *Nostoc muscorum* و *Synechococcus* sp. PCC 7942 باشد. تاکنون در بین این گونه‌ها، *Synechococcus* sp. PCC 7942 برای جداسازی بیشینه انواع یون‌های فلزات سنگین، یعنی (ii) Cu، (ii) Ni، سرب (ii)، (ii) Cd، کروم (iii)، کروم (vi)، روی، Co، Hg یافت می‌شود. پژوهشگران نشان دادند که در شرایط ایده‌آل، *Synechococcus* sp. PCC 7942 سرعت رشد بالایی دارد و یون‌های فلزات سنگین را می‌تواند بلافاصله پس از تماس با محلول فلزی به دیواره سلولی آن متصل کنند (۱۰۷-۵۹،۱۰۳).

۹. عوامل تأثیرگذار بر جداسازی فلز از آب با استفاده از سیانوباکتری‌ها

عوامل گوناگونی چون سرعت رشد، زیست توده، ظرفیت حمل، زمان تماس، pH و دما، سیانوباکتری‌ها را قادر می‌سازند تا یون‌های فلزات سنگین را از محلول آبی در دامنه‌های مختلف جدا کنند. شدت نور و غلظت گلوکز چه بسا بر ترکیب دیواره سلولی و در نتیجه ظرفیت جذب زیستی تأثیر بگذارد. سلول‌های گونه‌های ریزجلبکی یکسان، که در شرایط مختلف شدت نور و غلظت گلوکز کشت می‌شوند، مشخص شده‌اند که ویژگی‌های جذب بیولوژیکی فلزی متفاوتی دارند. گروه‌های عاملی که در فرآیند اتصال فلز با استفاده از سیانوباکتری‌های مولد EPS شرکت می‌کنند، ممکن است از سویه‌ای به سویه دیگر متفاوت باشند. پژوهشگران دریافته‌اند که گروه‌های عاملی مختلف در اتصال یون‌های فلزی در pH های مختلف شرکت می‌کنند. به عنوان مثال، در pH ۵-۲ گروه کربوکسیل، در pH ۵-۹ گروه کربوکسیل و فسفات، در pH ۹-۱۲ گروه کربوکسیل، فسفات و هیدروکسیل (یا آمین) به نظر می‌رسد در فلز نقش دارند (۱۰۹، ۱۰۸، ۱۰۳، ۹۸، ۹۷، ۵۶، ۴۸، ۴۳).

گزارش شده است که *C. capsulata* و *Nostoc* PCC7936 یون‌های فلزی را به صورت کارآمدی در pH ۶/۱ - ۶/۲ حذف می‌کنند. *Synechococcus* sp. PCC 7942 به صورت کارآمد در pH ۵ - ۷/۵ یون‌های فلزی مختلف را حذف می‌کند. زمان تماس برای رسیدن به تعادل در حذف یون فلز از آب برای سویه‌های مختلف متفاوت است. اشباع توانایی حذف فلز در عرض



۵-۶ ساعت با *C. capsulata* و *Nostoc* بدست آمد، در حالی که با *Spirulina platensis* یا *Synechococcus sp. PCC 7942*، تعادل در ۱۲۰-۶۰ دقیقه بدست آمد. برعکس، برای برخی از سویه‌ها مانند *Tolypothrix ceytonica* و کلرلا ولگاریس، گزارش شده است که ۱۴ تا ۱۵ روز برای حذف کارآمد فلز از آب (جدول ۱) نیاز دارد. تمام سویه‌های سیانوباکتری برای جداسازی یون‌های فلزی در حدود ۲۵ تا ۳۰ درجه سانتی گراد انجام می‌دهند (جدول ۱) (۱۱۲-۱۱۰، ۱۰۷، ۱۰۵، ۹۷، ۸۳، ۵۴).

پیش از امکان پذیر شدن فرآیند حذف فلز با میانجی‌گری سیانوباکتری‌ها برای کاربرد صنعتی، باید تمهیداتی برای بازسازی زیست توده برای استفاده دوباره در نظر گرفته شود. کاهش pH (۲-۱) سوسپانسیون زیست توده بارگذاری شده با فلز، سبب حل شدن کاتیون‌های فلزات سنگین با کمک پروتون‌ها از محل‌های اتصال زیست توده می‌شود. در مورد بازسازی زیست توده سیانوباکتری، پس از فرآیند دفع، سیانوباکتری‌ها را می‌توان با فیلتراسیون ساده از محل آبی آلوده جمع‌آوری کرد. به این دلیل که قطر بزرگ است، می‌توان از فیلترهای سنتی برای فیلتراسیون استفاده کرد. افزون بر این، سیانوباکتری‌های جمع‌آوری شده را می‌توان برای استفاده در آینده بیشتر برداشت کرد (۱۱۳، ۲).

جدول ۱ گونه‌های مختلف سیانوباکتری در جداسازی یون‌های فلزی از آب.

منبع	pH، دما و زمان تماس (CT)	کارایی حذف	مراحل حذف	فلزات سنگین	گونه‌های سیانوباکتری
(۹۸)	pH=۷، دما: ۲۵°C و زمان تماس: هفت روز	۶۹-۹۲ %	جذب زیستی	Cd (ii)	Anabaena doliolum
(۱۱۲)	pH=۷/۲، دما: ۳۰ °C و زمان تماس: ۱۴ روز	۸۶/۱۲ % - ۹۴/۶۳ %	جذب زیستی	Cu (ii), Zn (ii)	Tolypothrixceytonica.
(۱۱۲)	pH=۳-۵، دما: ۲۵-۲۰ °C و زمان تماس: ۱۵ دقیقه		جذب زیستی	Ag (ii), Cu (ii), Cd (ii), Zn (ii)	Scenedesmus quadricauda.

منبع	pH. دما و زمان تماس (CT)	کارایی حذف	مراحل حذف	فلزات سنگین	گونه‌های سیانوباکتری
(۹۷)	pH = ۶/۱ - ۶/۲ و زمان تماس: ۵- ۶ ساعت	۷۹٪، ۹۶٪	جذب زیستی	Cu (ii)	Cyanospira capsulate And Nostoc PCC7936
(۱۰۰)	pH = ۲/۵ و زمان تماس: ۴۸ ساعت	۵۰٪	جذب زیستی	Cr (VI)	Cyanospiracapsulata ATCC43193, Cyanothece (ET5, TI4, PE14, VI22, CE4) and, Nostoc PCC7936
(۱۰۰)	pH = ۷/۴ دما: ۲۷-۲۳ °C زمان تماس: ۷ روز		جذب زیستی	Cd (ii), Mn (ii)	Gloeothece Magna
(۱۰۳)	pH = ۹، دما: ۲۳-۲۷ °C زمان تماس: ۱۶ روز	۶۳/۲۳٪	جذب و تجمع زیستی	Cr (VI)	Limnococcus sp.
(۱۰۱)	pH < ۸ دما: ۲۷-۲۳ °C زمان تماس: ۲ هفته	۲۴-۷۶٪	جذب زیستی	Cd (ii), Cu (ii) Cr (vi)	Microcystis sp.
(۱۱۴)	pH = ۴، دما: °C ۲۵ و زمان تماس: ۱ هفته	۸۷٪	جذب زیستی	Sb (iii)	Microcystis sp.
(۱۰۲)	دما: ۲۵-۳۰ °C و زمان تماس: ۶۰ ساعت	۹۶/۴۲ ۷۱/۳، ۹۶/۳ و ۸۴/۰۴٪	جذب و تجمع زیستی	Cu (II), Zn (II) Pb (II), Cd (II)	Nostocmuscorum
(۹۶)	دما: ۲۳-۲۷ °C	۷۴٪		Pb (ii)	Nitzschiaclasterium, Navicula incerta



منبع	pH، دما و زمان تماس (CT)	کارایی حذف	مراحل حذف	فلزات سنگین	گونه‌های سیانوباکتری
	و زمان تماس: ۷ روز		جذب زیستی		
(۱۰۶)	pH = ۳/۲، دما: ۲۳-۲۷ °C و زمان تماس: ۲ هفته	۹۳-۹۹ %	تجمع زیستی	Cr (vi)	<i>Spirulina fusiformis</i>
(۵۴)	pH = ۸، دما: ۳۵ °C و زمان تماس: ۶۰ دقیقه		جذب زیستی	Zn (ii)	<i>Spirulina platensis</i>
(۱۰۰)	دما: ۲۵ °C و زمان تماس: ۱۲ روز	و ۹۶/۴، ۹۴/۳ و ۸۳/۶ %	جذب زیستی	Hg (ii), Cu (ii) and, Pb (ii)	<i>Spirulina platensis</i> , <i>Nostocmuscorum</i> , and, <i>Anabaena oryzae</i>
(۱۰۰)	pH = ۷/۵، دما: ۲۶ °C و زمان تماس: ۱۰ روز		تجمع زیستی	Hg (ii), Pb (ii) and, Cd (ii)	<i>Nostocmuscorum</i>
(۱۰۰)	pH = ۵ و زمان تماس: ۱۲۰-۵ دقیقه		جذب زیستی	Cr (vi)	<i>Synechococcus</i> sp. PCC 7942
(۱۰۰)	pH = ۷/۵، دما: ۲۶ °C و زمان تماس: ۱۰ روز	۴۵ و ۳۴ %، ۵۰،	تجمع زیستی	Cr (vi)	<i>Synechococcus</i> sp. PCC 7942
(۱۰۵)	pH = ۷/۵، دما: ۲۸ °C و زمان تماس: ۲۰ ساعت		جذب زیستی	Zn (ii), Cd (ii), Cu (ii), Co(ii), Hg (ii) and, Ag(ii).	<i>Synechococcus</i> sp. PCC 7942

منبع	pH، دما و زمان تماس (CT)	کارایی حذف	مراحل حذف	فلزات سنگین	گونه‌های سیانوباکتری
(۱۰۰)	pH > ۳، دما: ۲۵°C و زمان تماس: ۳ ساعت		جذب زیستی	Cr (vi)	<i>Synechococcus</i> sp.

۱۰. کاربرد بالقوه ساعت سیرکادین سیانوباکتری‌ها در پاکسازی زیستی

نور مهم‌ترین جنبه برای سیانوباکتری‌های فتوسنتزی است، چراکه سیانوباکتری‌ها نور را به انرژی شیمیایی تبدیل می‌کنند که برای بقا لازم است. مطالعات زیادی برای بررسی اثر نور بر رشد سیانوباکتری‌ها، فیزیولوژی و جداسازی فلزات انجام شده است. تصور می‌شود که شرایط نور بهینه، کلید تولید زیست توده ریزجلبکی و در دسترس بودن مواد مغذی است. ترکیبات مختلف گردش روز و شب برای رشد سیانوباکتری در عملیات جداسازی یون‌های فلزی استفاده شد. توانایی جذب فلز برای گونه‌های مختلف در شدت‌های مختلف نور متفاوت است. افزایش شدت نور سبب جذب بیشتر یون‌های فلزی در برخی گونه‌های سیانوباکتری مورد مطالعه قرار گرفت. پژوهشگران مطالعه‌ای را برای ارزیابی اثر گردش روز/شب در جداسازی یون‌های فلزی انجام دادند و دریافتند که *Nostoc muscorum* به ترتیب ۹۲٪ و ۸۸٪ یون کادمیوم را در روز و شب جذب می‌کند. شرایط نوری بهینه ممکن است سیانوباکتری‌ها را برای جذب یون‌های فلزی بیشتر و حفظ آن‌ها در غلظت‌های بالای فلزی مفید سازد. روش‌های دفاعی سیانوباکتری نیز اطراف محور قرار گرفتن معرض نور، می‌چرخند. همچنین، پژوهشگران استرس یون مس را در *Chlamydomonas reinhardtii* تحت شرایط نور بالا بررسی کرده و دریافتند که آنتی اکسیدان‌های مختلف (کاتالاز، سوپراکسید دیسموتاز، گلوکاتایون پراکسیداز و پراکسیداز) در ۱۲۰-۳۰ دقیقه بیان می‌شوند. اگرچه مفهوم روز/شب یا اثرات شرایط نور در جداسازی یون‌های فلزی در بسیاری از مطالعات مورد استفاده قرار می‌گیرد، همچنان روش این عمل در سیانوباکتری‌ها، در گردش روز/شب مشخص نیست. این روش ساعت سیرکادین^۱ سیانوباکتری نامیده می‌شود. ساعت سیرکادین یک دستگاه زمان‌سنجی ذاتی سیانوباکتری است که به چرخه‌های نور و تاریکی روزانه بستگی دارد.

^۱ Cyanobacterial circadian clock



ساعت سیرکاریدن، عملکرد متابولیک و ژنتیکی سیانوباکتری‌ها را تنظیم می‌کند. پژوهشگران عملکرد ساعت سیرکاریدن را بر رشد سیانوباکتری به صورت رسمی معرفی کردند. مشخص شده است که ساعت سیرکاریدن بر بیشتر محرک‌های رونویسی سلولی تأثیرگذار است (۱۲۹-۱۱۵).

۱.۱. چالش حذف فلز با استفاده از سیانوباکتری‌ها

اگرچه حذف فلزات سنگین با استفاده از سیانوباکتری‌ها روشی تأثیرگذار است، اما هنوز محدودیت‌هایی در این روش وجود دارد. توجه به این نکته مهم است که فرآیندهای حذف فلز با استفاده از سیانوباکتری‌ها کندتر از فرآیندهای شیمیایی سنتی است. افزون بر این، با توجه به سمی بودن برخی از گونه‌های سیانوباکتری، آن‌ها می‌توانند تهدیدی برای اکوسیستم آبی بومی به شمار آیند. از این رو، پیش از برپایی سیانوباکتری‌ها به صورت راهبردی، باید به دقت گونه‌های سمی چون؛ *Microcystis*، *Cylindrospermopsis raciborskii*، *Anabaena circinalis*، *Nodularia spumigena* CCY 9414 و *Planktothrix sp. aeruginosa* را شناسایی کرد. راه ایمن برای استفاده از سیانوباکترهای سمی، کشتن آن‌ها با بهینه‌سازی دما است (۱۳۲-۱۳۰، ۱۱۸، ۱۱۲-۵۴، ۱۱۰).

۱.۲. استفاده از فناوری پلاسما در تصفیه آب‌های آلوده

فناوری جدید و نوظهوری که توانایی بررسی حذف ریزآلاینده‌ها در آب آشامیدنی نهایی و همچنین فاضلابی که برای استفاده دوباره در نظر گرفته شده است را به صورت نهفته دارد، تصفیه آب مبتنی بر پلاسما است. استفاده از این فناوری از نقطه نظر اقتصادی نیز بسیار مقرون به صرفه است، چرا که هزینه انرژی بین روش‌های تصفیه مبتنی بر پلاسما که مصرف‌کننده انرژی هستند و همچنین، عوامل تجزیه بیولوژیکی که کم هزینه هستند، تقسیم می‌شود. حذف مؤثر آلاینده‌ها بیشتر با تشکیل گونه‌های فعال (O_3 ، OH ، NO_2^- ، NO_3^- ، $ONOO^-$ ، H و O^{2-})، رادیکال‌های آزاد، نور UV و ایجاد میدان الکتریکی در طول فرایند تیمار با پلاسما صورت می‌گیرد (۱۳۳). پلاسما در تماس با آب مایع، مجموعه‌ای از گونه‌های فعال را تولید می‌کند که به آلاینده‌ها در محلول حمله کرده و در نهایت آب را معدنی می‌کند. این برهمکنش در لایه مرزی^۱ و در سطح مشترک آب مایع پلاسما صورت می‌گیرد. درک فرآیندهای فیزیکی که انجام می‌شود، کلید بهینه‌سازی تصفیه‌کننده‌های آب

^۱ Boundary layer



مبتنی بر پلاسما است. فرآیندهای فیزیکی چون میدان الکتریکی بالا، شیب چگالی زیاد، مواد شیمیایی مبتنی بر پلاسما، و آثار دینامیکی سیال در تصفیه غالب هستند که به عنوان منبعی برای گونه‌های فعال با عمر طولانی تر منجر به تصفیه آب می‌شوند (۱۳۴).

در حقیقت، می‌توان گفت فناوری پلاسما در حال حاضر در زمینه‌های مختلفی چون زیست‌پزشکی، دندانپزشکی، کشاورزی، تولید اوزن، سنتز شیمیایی، تصفیه سطح، و پوشش استفاده می‌شود. پلاسماهای غیرحرارتی نیز یک فناوری امیدوار کننده در هدایت آلودگی محیطی در نظر گرفته می‌شود (۱۳۵). تخریب آلاینده‌های آلی و معدنی به صورت گسترده با کمک گونه‌های فعال تولید شده با استفاده از پلاسما افزایش خواهد یافت. پژوهش‌های مختلفی در مورد استفاده از فناوری پلاسماهای غیرحرارتی برای تصفیه فاضلاب آلی انجام شده است و پیشرفت‌ها در این زمینه ادامه دارد (۱۳۶). افزون بر این، پلاسماهای غیرحرارتی تولید شده در محیط مایع یا گاز-مایع می‌تواند با موفقیت برای تخریب آفت‌کش‌ها نیز استفاده شود. استفاده از روش پلاسما در تصفیه آب‌های آلوده، تصفیه فاضلاب کارخانه‌های تولید آفت‌کش‌ها یا عملیات شستشوی تجهیزات، که بیشتر با تولید غلظت بالای آلاینده‌ها در حجم محدود همراه است، بسیار مفید می‌تواند باشد. تلاش‌های پژوهشی قابل توجهی بر بهبود کارایی حذف این آلاینده‌ها با استفاده از پلاسما متمرکز شده است. بازده تخریب به عوامل زیادی چون؛ ساختار مولکولی ترکیب هدف، ویژگی فاز آبی، اتمسفر گازی، راکتور پلاسما و انرژی وارد شده در تخلیه الکتریکی و غیره بستگی دارد. در مجموع، انتقال گونه‌های فعال از پلاسما به مایع از نقطه نظر بهره‌وری انرژی ضروری است (۱۳۵).

روش پلاسما در از بین بردن آلودگی‌های میکروبی به این صورت است که به سرعت سلول‌ها را نفوذپذیر می‌کند و به این ترتیب منجر به از بین بردن آلودگی‌های میکروبی می‌شود. برای تأیید اینکه چطور پلاسماهای غیرحرارتی با آسیب رساندن به سطح سلولی، میکروب‌ها را غیرفعال می‌کند، سطح ATP داخل سلولی را قبل و بعد از تیمار پلاسما اندازه‌گیری کردند. کاهش سریع سطح ATP درون سلولی (با نرخ جنبشی مشابه) را به عنوان تابعی از مدت زمان پلاسما نشان دادند. شدیدترین کاهش در ATP در ۷ ثانیه پس از قرار گرفتن در معرض پلاسما رخ داد. افزون بر این، نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری چگالی نوری، افزایش قابل توجهی را در جذب در طول موج‌های ۲۸۰ و ۲۶۰ نانومتر از تیمار با پلاسما نشان داد، که ناشی از نشت اسیدهای نوکلئیک و پروتئین از سلول‌های میکروبی بود (۱۳۳).



در مجموع، تصفیه آب مبتنی بر پلاسما یک روش اکسیداسیون پیشرفته است که همواره باید توجه داشت تا از تولید محصولات ناخواسته جلوگیری شود. آینده تصفیه آب مبتنی بر پلاسما، به مطالعات بنیادی و فعالیت‌های آزمایشی بیشتری بستگی دارد. پلاسما در آب مایع یک عرصه چالش برانگیز است و پتانسیل دگرگون ساختن روش تصفیه آب را دارد (۱۳۴).

از دیگر روش‌های سودمند برای تخریب سموم بدست آمده از باکتری‌های درون آب‌های آشامیدنی، استفاده از پلاسماي تخلیه است که در سطح مشترک محلول گاز در اتمسفر گاز برای تجزیه سم میکروسیستیس ($MC-LR^1$) در محلول آبی استفاده می‌شود. میکروسیستین سمی است که با استفاده از سیانوباکتری‌ها تولید می‌شود. همچنین $MC-LR$ یکی از رایج‌ترین میکروسیستین‌ها در آب شیرین است که به دلیل سمیت کبدی بالقوه برای سلامتی انسان خطرناک است. میزان تخریب $MC-LR$ در شرایط اسیدی بیشتر بوده و به شدت تحت تأثیر منابع نیتروژن و فسفر است. اکسیداسیون پلاسماي تخلیه می‌تواند $MC-LR$ را به سرعت و به صورت مؤثر تجزیه کند و رادیکال هیدروکسیل تولید شده در طول تخلیه نقش غالب در اکسیداسیون و تخریب $MC-LR$ ایفا می‌کند. روش تخریب بیشتر به اکسیداسیون پیوند دوگانه غیراشباع در پپتید حلقوی $MCLR$ نسبت داده می‌شود (۱۳۷).

پلاسماي تخلیه الکتریکی^۲ (EDP) می‌تواند آلاینده‌های آبی چون سموم را به کمک تولید گونه‌های اکسیداتیو قوی چون (O_3 , H_2O_2 , $\cdot O$, $\cdot OH$)، و غیره تجزیه کند. اگرچه مصرف بالای انرژی، کاربرد EDP در تصفیه آب را محدود می‌کند. به همین دلیل برخی از جاذب‌ها، کاتالیزورها و اکسیدان‌ها برای افزایش تخریب آلاینده‌ها با استفاده از پلاسماي تخلیه به کار گرفته شده‌اند. این فناوری‌های پلاسماي ترکیبی عملکرد بهتری در تصفیه آب در مقایسه با پلاسماي تخلیه به تنهایی ارائه می‌دهند (۱۳۹، ۱۳۸، ۲۸، ۲۷).

افزون بر آن، پژوهشگران در مسیر پژوهش در مورد اثرات آنتی باکتریال پلاسماي گلایدینگ آرک، تولیدکننده آب فعال در مقابل باکتری *Erwinia spp* را نیز مطالعه کردند. نتایج نشان داد که سلول‌ها به درستی با کمک آب فعال شده در مدت ده دقیقه غیرفعال شدند (۱۴۰). پژوهشگران دیگر کاهش بار میکروبی به اندازه ۵ لوگ را بعد از بیست دقیقه تیمار با آب فعال شده گزارش کردند. همچنین، آن‌ها یافتند که کارایی آنتی بیوتیکی آب فعال شده داخل آب بسیار بیشتر از زمانی است که روی آب تولید شود (۱۴۱). پژوهشگران دیگر نشان دادند که میزان غیرفعال‌سازی

¹ Microcystin-LR

² Hybrid Electric Discharge



سلول‌های *Hafnia alvei* تا ۹۹ درصد بعد از بیست دقیقه تیمار با آب فعال‌شده با پلاسمای گلایدینگ آرک به دست می‌آید (۱۴۲) (جدول دو).

جدول ۲ کاربرد روش‌های مختلف پلاσμα در حذف آلوده‌کننده‌ها (۲۷)

راکتور تخلیه الکتریکی	آلوده‌کننده‌ها	کارایی تجزیه (به درصد)	زمان مورد نیاز (بر حسب دقیقه)
DBD discharges تخلیه سد دی الکتریک			
راکتور DBD دو سطحی جدید ^۲	متیل اورانژ ^۱ (۲۴۰ mg/l)	۹۱.۰٪	۱۳۰
پلاσμα تخلیه سطحی فاز گازی ^۴	دی متیل فتالات ^۳ (۳۰ mg/l)	۹۲.۱٪	۳۰
پلاσμα DBD همراه با TiO ₂ / فیبرهای کربن فعال شده ^۶	تری کلو کاربان ^۵ (۱۰ mg/l)	۸۹.۰٪	۳۰
پلاσμα DBD پالسی ^۸	متیل بنفش ^۷ BN ^۵ (۵ mg/l) (۲۲.۴)	≈ ۹۹٪	≈ ۳۰
راکتور پلاσμα DBD بچ ^{۱۰}	آترازین ^۹ (۵ mg/l)	۹۳.۲٪	۵
	کلرفن وینفوس ^{۱۱} (۵ mg/l)	۹۴.۳٪	۵
	۲.۴ - دیبروموفنول ^{۱۲} (۱ mg/l)	۹۸.۰٪	۵
	لیندان ^{۱۳} (۱ mg/l)	۸۶.۶٪	۵
راکتور DBD پلاσμα کوآکسیال ^{۱۴}	آترازین (۵ mg/l)	۴۰.۳٪	۵

¹ Methyl Orange

² A novel pilot two-level dielectric barrier discharge reactor

³ Dimethyl Phthalate

⁴ Gas phase surface discharge Plasma

⁵ Triclocarban

⁶ DBD plasma combined with /TiO₂ activated carbon fibers

⁷ Methyl violet

⁸ DBD plasma Plume

⁹ Atrazine

¹⁰ DBD Batch plasma reactor

¹¹ Chlorfenvinfos

¹² Dibromophenol

¹³ Lindane

¹⁴ DBD Coaxial plasma reactor



راکتور تخلیه الکتریکی	آلوده کننده‌ها	کارایی تجزیه (به درصد)	زمان مورد نیاز (بر حسب دقیقه)
	کلرفن وینفوس (۵ mg/l)	۹۳.۶ %	۵
	۲.۴ - دیبروموفنول (۱ mg/l)	۷۳.۵ %	۵
	لیندان (۱ mg/l)	۷۹.۲ %	۵
راکتور DBD در خارج از محل ^۲	کاربامازپین ^۱ (۲۰ mg/l)	۱۰۰ %	۵
راکتور DBD- پلاسمای غیر حرارتی کواکسیال از نوع صفحه موازی	کریستال بنفش ^۳ (۱۰۰ mg/l)	۹۰.۶ %	۲۵
تخلیه DBD صفحه ریزش آب ^۵	ایزوسیاناتریتری‌آلیل ^۴ (۱۰۰۰ mg/l)	۱۰۰ %	۶۰
راکتور تخلیه DBD دو سطحی جدید	متیل اورانژ (۸۰ mg/l)	۹۴.۱ %	۸۰
راکتور DBD - درام چرخان ^۶	کاربامازپین (۲۳.۶ mg/l)	۹۴.۰ %	۶۰
Corona discharges تخلیه الکتریکی کرونا			
سیستم راکتور هوادهی گردشی تخلیه گاز (GDC) ^۷	متیل اورانژ (۶۰ mg/l)	۹۳.۷ %	۲۰
راکتور دسته‌ای هم‌دما با تولید حباب مداوم گاز	فنول ^۸ (۱۰۰ mg/l)	۶۲.۷ %	۱۸۰
تخلیه پالس چند سوزنی روی صفحه	پلی وینیل الکل ^۹ (۳۲۴ mg/l)	۷۶.۰ %	۶۰

¹ Carbamazepine

² Ex situ level dielectric barrier discharge reactor

³ Crystal violet

⁴ Triallyl Isocyanurate

⁵ Water falling film dielectric barrier discharge

⁶ DBD - rotating drum reactor

⁷ Gas discharge circulatory

⁸ Phenol

⁹ Polyvinyl alcohol



راکتور تخلیه الکتریکی	آلوده کننده‌ها	کارایی تجزیه (به درصد)	زمان مورد نیاز (بر حسب دقیقه)
راکتور پلاسما تخلیه کرونا با ولتاژ بالا دو پین- روی صفحه ^۲	رنگ اسید آبی ۲۵ (mg/l) ^۱	۱۰۰٪	۳۵
پلاسمای تخلیه کرونا همراه با ذرات طبیعی خاک (PCDP/SPs) ^۴	تتراسایکلین هیدروکلراید ^۳ (۵۰ mg/l)	٪ ۸۲.۶۴	۶۰
کرونا نقطه به صفحه همراه با تولید حباب گاز	تتراسایکلین (۵۰ mg/l)	۶۱.۹٪	۲۴
کرونا به همراه ریزش مایع	پاراستامول ^۵ (۱۰۰ mg/l)	۱۰۰٪	۲۰
کرونا بالاتر از آب	دیکلوفناک ^۶ (۵۰ mg/l)	۱۰۰٪	۱۵
تخلیه الکتریکی پالسی به کمک فیبرهای کربن فعال اصلاح شده ^۷	متیل اورانژ ^۸ (۱۰۰ mg/l)	۱۰۰٪	≈ ۳۰
پلاسمای تخلیه پالسی ^۹ همراه با MWCNTsTiO ₂ /δ-Al ₂ O ₃	اسید اورانژ II ^۸ (۵۰ mg/l)	۱۰۰٪	۶۰
Contact glow discharge تخلیه تابشی تماسی			
الکترولیز تخلیه تابشی تماسی (CGDE) ^{۱۱}	قرمز درخشان اسیدی ^{۱۰} (۱۶ mg/l)B	٪ ۹۴.۹۹	۲
	اسید فلاوین جی ^{۱۲} (۱۶ mg/l)	٪ ۹۵.۵۵	۲

¹ Acid Blue 25 dye

² Plasma reactor a dual pin-toplate highvoltage corona discharge

³ Tetracycline hydrochloride

⁴ Corona discharge plasma coupled with natural soil particles

⁵ Paracetamol

⁶ Diclofenac

⁷ Pulsed electrical discharge assisted with modified activated carbon fibers

⁸ Acid orange II

⁹ Pulsed discharge plasma

¹⁰ Acid brilliant red

¹¹ Contact glow discharge electrolysis

¹² Acid flavin G



راکتور تخلیه الکتریکی	آلوده کننده‌ها	کارایی تجزیه (به درصد)	زمان مورد نیاز (بر حسب دقیقه)
	اسید اورانژ ^۱ (۲۵ mg/l)	٪ ۹۵.۰۰	۹۰
	آبی کاتیونی ^۱ SDGTL) (۲۵ mg/l)	۹۹.۷٪	۳
ترشحات تابشی ایجاد شده در تماس با کاتد مایع جاری ^۳	متیل قرمز ^۲ (۳۰ mg/l)	۹۹.۰٪	گزارش نشده است.
	تریون ^۴ X-45 (۱۵۰ mg/l)	۱۰۰٪	

واکنش‌های مرتبط با الکترولیز آب به صورت غیرمستقیم با اندازه‌گیری‌های pH مشخص می‌شوند که از نظر کیفی و کمی نشان می‌دهند که pH در سطح مشترک پلاسما بر اساس کاهش پروتون‌ها با استفاده از الکترون‌های پلاسما افزایش می‌یابد. اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی جرمی افزایش گاز هیدروژن را تأیید می‌کند که آشکارا شاهدهی مبنی بر الکترولیز آب است. این روش نقش مهم الکترون‌های پلاسما در صنایع پزشکی را نیز برجسته می‌سازد (۱۴۳).

یکی از روش‌های شناخته‌شده برای حذف یون‌های فلز روی از آب، استفاده از روش پلاسما DBD است. DBD با کمک یک میدان الکتریکی قوی انجام می‌شود. ساختار منبع برای یک سیستم تخلیه پلاسما از دو الکتروود تشکیل شده است که هر کدام به صورت جداگانه یا هر دو به کمک یک لایه دی‌الکتریک پوشش‌دار می‌شوند. شکل یک، منابع مختلف پلاسما DBD را نشان می‌دهد. DBD دارای چگالی الکترونی در محدوده $10^8 - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ، دمای الکترون در محدوده $1-10 \text{ eV}$ ، دمای گاز کمابیش برابر با دمای اتاق و اتلاف انرژی پلاسما کمابیش $1-10 \text{ W}$ است. هنگامی که ولتاژ شکست به دست می‌آید، گاز خنثی پس از برخورد الکترون‌ها با گاز

¹ Cationic Blue

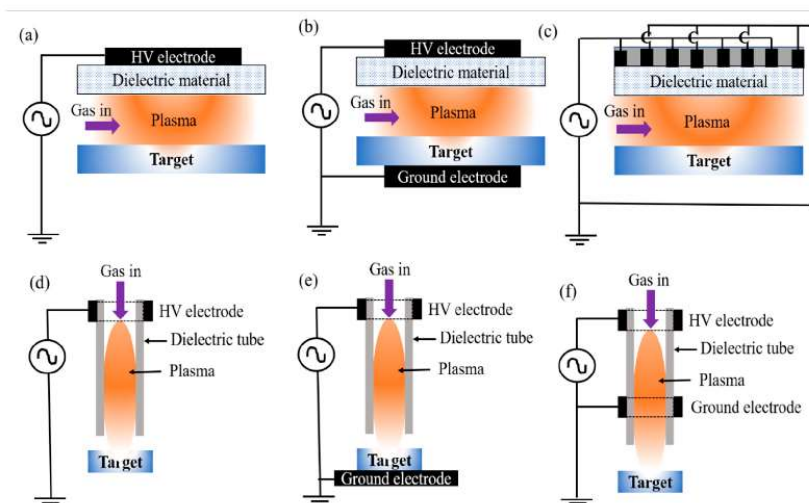
² Methyl red

³ Glow Discharges Generated in Contact with Flowing Liquid Cathode

⁴ Triton



فعال یونیزه می‌شود و DBD در فشار اتمسفر تولید می‌گردد (شکل یک). فاصله بین الکترودها، سرعت جریان و ماهیت گاز فعال (بیشتر گازهای نجیب مانند He یا Ar) میزان ولتاژ اعمال شده را مشخص می‌کنند. ویژگی اصلی DBD وجود مواد دی‌الکتریک به همراه الکترود است و گاز در بالای سطح دی‌الکتریک همراه با میدان الکتریکی یونیزه می‌شود. پلاسما یا جت‌های پلاسما DBD بیشتر برای تصفیه آب، استریلیزاسیون زیستی، آلودگی‌زدایی و کاربردهای بیولوژیکی کاربرد بسیاری دارند (۱۴۷-۱۴۴، ۱۳۴).



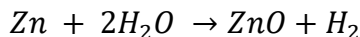
شکل ۱ الگوهای مختلف از منابع پلاسما DBD: (a) منبع پلاسما الکترود شناور DBD، (b) منبع پلاسما الکترود شناور DBD، (c) منبع پلاسما سطحی DBD، (d) جت پلاسما الکترود شناور، (e) جت پلاسما مستقیم و (f) جت پلاسما غیرمستقیم (۱۳۶).

در آزمایش انجام شده با استفاده از پژوهشگران (۲۵)، یون‌های فلز روی در آب از راه الکترولیز به وجود آمدند و با ته‌نشین‌سازی، پژوهشگران موفق به حذف آلاینده‌ها شدند. به این ترتیب که الکترولیز از راه الکترودهای لوله‌ای به قطر ۵ میلی‌متر و طول ۳۰ میلی‌متر که از فلز روی خالص ساخته شده بودند، انجام شد. میزان آب مصرفی در آزمایش ۰/۲ لیتر و ولتاژ جریان مستقیم ۸ ولت در نظر گرفته شد که بر یک الکترود اعمال می‌گردید. به این ترتیب یون‌های فلز روی در آب آزاد

¹ DC voltage



شدند. در حقیقت، در شرایط عادی فلز روی در آب حل نمی‌شود اما در دمای $800-600^{\circ}\text{C}$ زینک اکساید و گاز هیدروژن تولید می‌شود (۲۵).



زینک اکساید در دمای بالا رنگ زرد و در دمای پایین رنگ سفید از خود نشان می‌دهد. پژوهشگران برای الکترولیز یون فلز روی در آب، از الکتروود ساخته‌شده با فلز روی خالص، استفاده کردند. در یک بشر یک جفت الکتروود داخل $0/2$ لیتر آب قرار داده و جریان مستقیم ۸ ولت به مدت ۶۰ دقیقه به یک الکتروود اعمال کردند. غلظت یون فلز روی در ابتدا حدود ۳۹ ppm بود. زمانی که تخلیه الکتریکی بر روی الکتروود روی اتفاق افتاد، pH آب در طول تخلیه با توجه به معادله‌های زیر افزایش یافت (۲۵).



برای مشخص کردن میزان غلظت فلز روی به روش رنگ سنجی^۱ از یک معرف ایجاد رنگ استفاده و از راه واکنش رنگی فلز روی در برابر معرف، میزان غلظت آن اندازه‌گیری گردید. کمیّت تغییر رنگ این معرف با کمک طیف‌سنج چندکاناله فوتونیکی^۲ مشخص شد. سپس، داده‌های بدست آمده را در نمودار استاندارد قرار داده و غلظت فلز روی بدست آمد. اکسیداسیون یون‌های فلز روی محلول در آب از راه ازون، با وارد کردن حباب‌های ازون به آب شامل یون فلز روی رخ داد (شکل ۲-a). میزان آب $0/2$ لیتر در نظر گرفته شد، در حالی که جریان آبی در ظرف وجود نداشت و ازون از راه DBD مشعل شکل که از گاز اکسیژن خالص با سرعت جریان ۱ لیتر در دقیقه استفاده می‌کرد، تولید شد. مشعل سد دی‌الکتریک پلاسما استفاده شده در این آزمایش، از لوله‌ای با طول ۱۰۰ میلی‌متر و قطر داخلی ۴ میلی‌متر، که از جنس آلومینای متخلخل است، تشکیل شده است. الکتروود تخلیه^۳ از نوع مارپیچ استوانه‌ای است که در دیواره داخلی لوله‌ی آلومینایی جاگیری شده و

¹ Colorimetric

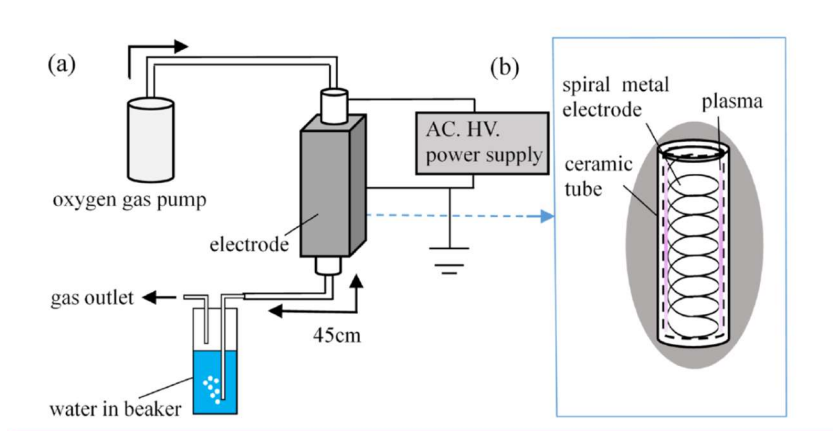
² Photonic Multichannel Spectrometer

³ Discharge electrode



ورقه نازک مسی^۱ به عنوان الکترود پایه به دور لوله پیچیده شده است. با وارد کردن ولتاژ بالا با ۵kHz به الکترود تخلیه، در سطح داخلی لوله، تخلیه سد^۲ رخ داده و اکسیژن پلاسما تولید می‌شود (شکل ۲- b). ازون از راه الکترودهای پرانرژی پلاسما تولید و از قسمت باز لوله، با جریان اکسیژن به بیرون رانده می‌شود. ازون تولید شده به ظرف آب انتقال پیدا کرد و از راه حباب‌سازی در آب حل می‌گردد. غلظت گاز ازون خارج شده از DBD با لوله تشخیص گاز اندازه‌گیری و با تغییر ولتاژ هدایت می‌شود. این میزان غلظت کمابیش برابر با ازون مورد استفاده در تیمار با ازون انجام شده بر آب لوله‌کشی است (۲۵).

در حقیقت، زمانی که پلاسمای با دمای پایین با استفاده از DBD شکل می‌گیرد، در شکاف الکترودی، الکترودهای آزاد پرانرژی، نور فرابنفش UV و گونه‌های فعال مختلف تولید می‌شود. در بین این گونه‌ها، ازون از نظر شیمیایی نسبت به گونه‌های دیگر فعال تر و پایدارتر است. واکنش تولید ازون در فاز گازی، در معادلات (۳) و (۴) توضیح داده شده است. در این آزمایش، ازون تولید شده در فاز گازی، به مدت ۱۲۰ دقیقه به روش ساده حباب‌سازی وارد آب می‌شود (۴۹) (شکل ۲- a).



شکل ۲ (a) طرحی از ابزار آزمایشگاهی (b) تخلیه الکترود درون لوله (۲۵).

¹ Copper film

² Barrier discharge



ازون در آب با مولکول‌های آب واکنش می‌دهد و در اثر این واکنش رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود (معادلات (۵) و (۶)). رادیکال هیدروکسیل بسیار واکنش پذیر است و با گرفتن یک تک الکترون از یون‌ها و مولکول‌های محلول در آب، به یون هیدروکسیل تبدیل می‌شود که در آب پایدار است (۲۵).

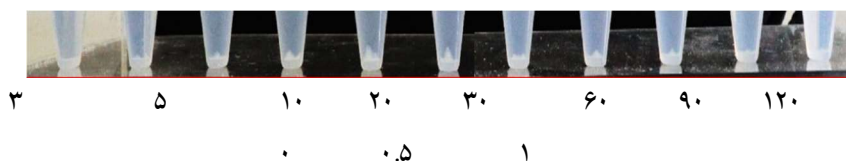


سپس ازون به مولکول‌های اکسیژن و اتم برانگیخته خنثی اکسیژن تجزیه می‌شود (رابطه (۷)). همچنین، اتم اکسیژن در آب به یون اکسیژن تغییر پیدا می‌یابد (معادله (۸)) (۲۵).



گونه‌های اکسیژن فعال در آب، اکسید روی و هیدروکسید روی از یون روی خواهند بود. زینک اکساید تمایل به لخته شدن دارد و در آب تبدیل به رسوب می‌شود. از آنجایی که OH^* با H_2O_2 ترکیب می‌شود، غلظت H_2O_2 موجود در آب شاخصی برای اندازه‌گیری تولید OH^* خواهد بود (۲۵).

بعد از تیمار با ازون آب شامل فلز روی محلول، در لوله‌ی مخروطی شکل سانتریفیوژ گردید. بعد از سانتریفیوژ بخش سوپرناتانت یا همان بخش شناور جداسازی شد. بخش رسوبی با مقدار کمی آب در پلیت شیشه‌ای قرار داده شد و بدون شست‌وشو در دمای $60^\circ C$ خشک شد (شکل ۳). مواد غیرفرار محلول در آب، به ویژه رسوبات روی، در رسوب بدست آمده یافت شد. سپس وزن رسوب خشک شده با استفاده از معیارهای دقیق اندازه‌گیری محاسبه و همچنین میزان حذف رسوب نیز اندازه‌گیری شد (۲۵).



شکل ۳ رسوب ترکیبات اکسید روی در آب در دوره‌های تیمار با ازون در مدت ۱۲۰ دقیقه (۲۵).

میزان pH یکی از نشانه‌های اصلی برای رسوب اکسید فلزات است. رسوب برخی از اکسیدات فلزات چون یون‌های روی و سرب بسیار وابسته به pH آب هستند. شارژهای مثبت و منفی تولید شده در DBD پلاسما که به سطح آب می‌رسند، نقش مهمی در تغییر pH دارند. میزان pH آب لوله‌کشی و یون روی محلول در آب به تغییراتی که در مدت ۱۲۰ دقیقه با نفوذ ازون رخ می‌دهد، بستگی دارد. مطالعات نشان می‌دهد که میزان pH ازون محلول در آب لوله‌کشی، تا ۱۰ دقیقه اول مدت نفوذ ازون، به سرعت افزایش می‌یابد و این افزایش به دلیل افزایش سریع غلظت ازون است. بعد از گذشت ۱۰ دقیقه، pH در طول مدت تیمار با ازون با سرعت ثابتی افزایش می‌یابد. زمانی که ازون در آب حل شود، بخشی از حجم ازون، با H_2O واکنش داده و یون هیدروکسیل OH^- و اکسیژن O_2 تولید می‌شوند (معادله (۹)) (۲۵).



الکترون‌های سمت چپ معادله، می‌توانند در اثر ناخالصی‌های آب لوله‌کشی تولید شوند. سپس ازون محلول در آب لوله‌کشی شرایط قلبیایی ایجاد می‌کند. در آزمایش انجام شده، زمانی که دوره تیمار اکسیژن پلاسما بر فلز روی محلول در آب انجام می‌گیرد، در مدت زمان ۰ تا ۳۰ دقیقه، pH فلز روی محلول در آب از ۱۰ تا ۷ تغییر می‌یابد. کاهش pH فلز روی محلول در آب به این دلیل رخ می‌دهد که یون روی، یون هیدروکسیلی که با واکنش آب و ازون تولید شده را مصرف می‌کند. بعد از گذشت ۱۰ دقیقه pH آب شامل یون فلز روی محلول، با دوره تیمار با ازون افزایش می‌یابد. بنابراین این pH آب شامل یون فلز روی محلول که با ازون تیمار شده است، به دو عامل یون فلز روی و غلظت ازون در آب بستگی دارد (۲۵).

دلیل اسیدی شدن آب به دنبال تیمار با پلاسما، کاتیون هیدروژن اسید^۱ H^+ و آنیون سوپر اکسید $^{\cdot-}O_2$ در پلاسما است. در حقیقت، در یک سامانه ساده، تولید یون H^+ می‌تواند ناشی از روش تبادل یون باشد و رادیکال سوپراکسید، ترکیب اصلی آب تصفیه‌شده با پلاسمای تولیدکننده اکسیژن است. از این رو، چه بسا پلاسما اسید^۳، حاوی کاتیون هیدروژن H^+ و آنیون سوپر اکسید O_2^- است که دلیل اسیدی شدن آب در پی تیمار به کمک پلاسما است (۶۴، ۶۰، ۵۴).

پس از این اکسیداسیون یون فلز روی با کمک ازون انجام می‌شود. وقتی یون فلز روی محلول در آب با ازون تماس پیدا می‌کند، رسوبات سفید رنگ اکسیدهای روی در دوره تیمار تولید می‌شود

¹ Acid-hydrogen cation H^+

² Superoxide anion $O_2^{\cdot-}$

³ Plasma acid



که با استفاده از نفوذ اکسیژن پلاسما، در آب شامل یون فلز روی محلول، تولید شده است که طیف مدت تیمار با ازون از دقیقه ۰ (بدون تیمار) تا دقیقه ۱۲۰ را نشان می‌دهد. بعد از تیمار با ازون رسوبات در انتهای لوله مشاهده می‌شوند (شکل ۳). رسوبات بدست آمده شامل اکسید روی و هیدروکسید روی است. اکسید روی در pH پایین تر و هیدروکسید روی در pH بالاتر ته‌نشین می‌شوند. بر اساس معادله‌های (۱۰) و (۱۱)، در شرایط pH پایین تر، یون فلز روی و یون اکسیژن، رسوب زینک اکسید تولید می‌کنند. زمانی که pH افزایش می‌یابد، غلظت یون هیدروکسید افزایش می‌یابد. یون روی با یون هیدروکسید واکنش داده و زینک هیدروکسید تولید می‌شود (۲۵).



اغلب تا ده دقیقه اول از تیمار با ازون، درصد حذف یون‌های فلز روی کمابیش به صورت خطی افزایش می‌یابد. بعد از گذشت ۱۰ دقیقه، درصد حذف یون فلز روی با افزایش مدت تیمار با ازون، کاهش پیدا می‌کند. زمانی که دوره تیمار تا دقیقه ۱۰ پیش می‌رود، واکنش روابط (۱۲) و (۱۴) رخ می‌دهد. زمانی که یون‌های فلز روی، یون‌های هیدروکسیلی که با استفاده از واکنش ازون با آب (معادله (۹)) تولید می‌شود را مصرف کنند، pH آب کاهش یافته، از این رو، اکسید روی در رسوب غالب است (۲۵).



زمانی که دوره تیمار به حدود ۱۰ دقیقه می‌رسد، کمابیش یون فلز روی به رسوب تبدیل شده است و سپس OH^{-} با توجه به رابطه (۹) شروع به افزایش می‌کند. هنگامی که دوره تیمار به بیش از ۱۰ دقیقه می‌رسد و ورود ازون به آب، با وجود حذف یون فلز روی موجود در آب، کماکان ادامه دارد، ابتدا OH^{-} و به خودی خود، به دنبال آن pH آب افزایش می‌یابد. رسوب اکسید روی یونیزه شده و دوباره در آب حل می‌شود و یون‌های هیدروکسید روی Zn(OH)_2 ، Zn(OH)_4^{2-} را تولید می‌کند.

با توجه به معادله‌های (۱۵) و (۱۶)، Zn(OH)_4^{2-} کمپلکسی از فلز روی و یون‌های OH^{-} است که در شرایط قلیایی با pH بالاتر از ۹ تولید می‌شود. از این رو، جهت حذف یون فلز روی از آبی که

رسوب اکسید فلز تولید می کند، میزان نفوذ اکسیژن فعال در آب باید هدایت شود تا pH را پایین، در حدود ۷/۵، نگه دارد (۲۵).



در شرایط عادی، آب لوله کشی شامل یون های کلسیم و منیزیم در ppm های بالا است. در آب لوله کشی استفاده شده در این آزمایش، غلظت کلسیم و منیزیم ۱۳/۶ و ۳/۲ میلی گرم در لیتر است. بخشی از حجم ازون نفوذ کرده در آب برای اکسیداسیون کلسیم و منیزیم مصرف می شود. شرایط رسوب هر یک از اکسیدهای فلزات، که با استفاده از اکسیداسیون ازون تولید می شود به صورت زیر است: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ می تواند در pH بالاتر از ۱۲ ته نشین شود و $\text{Ca}(\text{OH})_2$ در هیچ میزانی از pH ته نشین نمی شود. همچنین، $\text{Zn}(\text{OH})_2$ در pH ۹ تا ۱۱ ته نشین شده و در pH بالای ۱۲ حل می شود (۲۵).

افزون بر این، برای بررسی بیشتر از آنالیزهای FTIR می توان استفاده کرد. در این طیف سنجی، با توجه به قله های طیفی ایجاد شده، می توان رسوبات ایجاد شده با استفاده از اکسیداسیون ازون در آب شامل یون فلز روی محلول را، شناسایی کرد که شامل اکسیدهای گوناگون چون اکسید روی، $\text{Zn}(\text{OH})_2$ و $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ هستند (۲۵).

به منظور بهبود و گسترش کاربردهای آب فعال شده با پلاسما در حذف فلزات سنگین، درک مسیرهای تولید اکسیژن و نیتروژن فعال ضروری است. به تازگی، روش های تولید و انتقال گونه های فعال از فاز گاز به مایع، حل شوندگی گونه های واکنش پذیر و همچنین برهمکنش های پلاسما-مایع به صورت گسترده مورد بررسی قرار گرفته اند. انتقال واکنش پذیری از پلاسما به مایع بیشتر در سطح مشترک گاز-مایع رخ می دهد که با فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی گوناگون، چون برخورد ذرات گازی، انتقال جرم، فوتولیز ناشی از فوتون های UV، و موارد دیگر همراه است. به صورت کلی، ابتدا گونه های فعال زمانی که یک ولتاژ بالا یا هر گونه ورودی انرژی دیگر به گاز اعمال می شود، تولید می شوند و در فاز گاز باقی می مانند. سپس برخی از گونه های تولید شده به سطح مشترک گاز-مایع فرستاده می شوند و در پی آن به آب نفوذ کرده و وارد آب می شوند. رادیکال های تولید شده از پلاسمای گازی تأثیر قابل توجهی بر تولید شماری از گونه های واکنش پذیر ثانویه در محلول های آبی دارند (۱۴۸).



روش کاهش سمیت یون‌های فلزی با استفاده از پلاسما به این صورت است که برخی از گونه‌هایی که عمر کوتاهی دارند (H[•]، NO[•]، O[•] و غیره) در فرآیند تخلیه پلاسمایی تولید می‌شوند و نقش بسیار مهمی در تصفیه فاضلاب دارند. H[•] یک احیاکننده است و می‌تواند با برخی یون‌های فلزی از راه واکنش‌های اکسیداسیون-کاهش، واکنش دهد. این روش اغلب در حذف فلزات سنگین از راه فرآیند تخلیه تابشی پلاسما^۱ استفاده می‌شود. برای نمونه، بر اساس واکنش‌های (۱۷) و (۱۸)، کروم (VI) را می‌توان به سرعت با کمک H[•] کاهش داد تا کروم (V) و کروم (III) تولید کند. از این رو، H[•] را می‌توان برای تبدیل یون‌های فلزی با بار زیاد به یون‌های فلزی کم بار استفاده کرد که نتیجه آن کاهش سمیت برخی یون‌های فلزی خواهد بود (۱۳۹).



NO[•] بیشتر در فرآیند پلاسمای تخلیه آرک^۲ تولید می‌شود و بیشتر نقش آن اسیدی کردن محلول‌ها از راه تولید اسیدهای شامل N چون NO₃⁻ و NO₂⁻ می‌باشد. واکنش‌های دقیق در معادلات (۱۹) - (۲۳) آمده است:



با توجه به معادلات (۲۴) تا (۲۶)، O یک اکسیدکننده بسیار قوی است و نقش بسیار مهمی در تخریب آلاینده‌ها دارد. O می‌تواند با مولکول‌های O₂ و H₂O برای تولید O₃ و OH[•] و همچنین با هیدروکربن‌ها می‌تواند واکنش دهد (۱۳۹).



¹ Glow discharge plasma process

² Arc discharge plasma process

۱۳. نتیجه گیری

در کار حاضر، حذف فلزات سنگین با استفاده از گونه‌های مختلف سیانوباکتری مرور و مقایسه شد. در کنار آن روش‌های متفاوت (جذب زیستی و تجمع زیستی) با استفاده از سیانوباکتری‌ها در حذف فلزات سنگین از آب بررسی شد. مرور نتایج نشان می‌دهد که با مهندسی مسیر سنتز EPS توان افزایش ظرفیت اتصال فلزی سیانوباکتری‌ها وجود دارد. در کنار مهندسی ژنتیک، بررسی ساعت سیر کاریدن ممکن است کارایی سیانوباکتری‌ها برای حذف یون‌های فلزی را بهبود بخشد. از میان گونه‌های مختلف، سیانوباکتری‌های *Nostoc muscorum* *Limnocooccus* sp. و *Synechococcus* sp. PCC 7942 بازده حذف فلزات سنگین با نرخ بسیار بالا و مدت زمان کوتاهی دارند. افزون بر آن، می‌توان با بازسازی ژنتیکی سویه‌های مختلف سیانوباکتری، آن‌ها را در طیف گسترده‌ای از شرایط نامطلوب، زنده نگاه داشت. همچنین، واکنش بین پلاسما و آب را می‌توان به عنوان یک راه حل ابتکاری برای مدیریت آب در نظر گرفت تا بتوان به کمک آن آلاینده‌هایی چون فلزات سنگین را از آب آشامیدنی حذف کرد. نتایج بدست آمده از تصفیه به کمک پلاسما در حذف فلزات سنگین هم روشنگر این مطلب است که بیشینه^۱ درصد حذف رسوبات شامل ترکیب‌های اکسید فلزی تا ده دقیقه اول نفوذ ازون (در جایی که pH پایین تر است) رخ داده است. اگرچه، زمانی که دوره تیمار به بیش از ۱۰ دقیقه رسید، کمابیش تمام یون فلز روی به رسوب تبدیل و سپس OH^- شروع به افزایش کرد و به دنبال آن، pH و در نتیجه میزان رسوبات هیدروکسیدهای فلزات افزایش یافت. نتایج بدست آمده با طیف‌های FTIR نیز هماهنگ است، چرا که قله‌های طیف IR نشان می‌دهد که ترکیبات اکسید فلزی پس از نفوذ طولانی مدت اکسیژن پلاسما، به هیدروکسیدهای فلزات اکسیده می‌شوند.

در جایگاه مقایسه، روش‌های بدون وابستگی مبتنی بر پلاسما در مقایسه با روش‌های AOP، شامل فرآیندهای اکسیداسیون گوناگون هستند که به صورت همزمان ایجاد می‌شوند. در نتیجه به صورت نهفته زمان درمان را در مقایسه با یک روش فرآیند اکسیداسیون پیشرفته کاهش می‌دهند. تصفیه آب مبتنی بر پلاسما در آزمایش‌های بیشتر در مقیاس کوچک انجام شده است. از این رو، برای درک این فرآیندهای پیچیده، مهم است که نه تنها شیمی بلکه آثار دینامیکی سیال آن‌ها نیز مورد بررسی قرار گیرد. استفاده از پلاسما در آب، چالش جدیدی است که در آن تمام حالات ماده درگیر است و از این رو، پتانسیل دگرگون ساختن صنعت تصفیه آب در آینده‌ای نزدیک را دارد.

¹ Maximum



برای مثال، پلاسماي تخليه الكتريكي بازده تصفيه بسيار خوبي را براي حذف تركيبات آلي مختلف در آب نشان داده است. اگرچه بيشتر نتايج به دست آمده از پژوهش‌هاي انجام شده در آزمايشگاه‌ها است و نمونه‌هاي آب در مطالعات آزمايشگاهي با فاضلاب حقيقي تفاوت چشمگيري دارد. فاضلاب حقيقي بيشتر داراي رسانايي و کدورت بالاتر، اجزای معدني آلي پيچيده‌تر و مقادير مختلف pH است، از اين رو، توليد پلاسماي تخليه در فاضلاب حقيقي با آنچه در مطالعات آزمايشگاهي انجام مي‌شود تفاوت بسياري دارد. در پژوهش‌هاي آينده بايد بر امکان‌سنجي تصفيه فاضلاب حقيقي با استفاده از پلاسماي تخليه توجه بيشتري شود. به صورت کلي، امروزه استفاده از پلاسما همچون يک روش ميان رشته‌اي، فزيک را با شيمي و علوم زيست محيطي آميخته است. با اين حال پژوهش‌هاي بيشتري براي از بين بردن شکاف‌هاي موجود تا تجاري‌سازي اين روش نياز است. در آينده، با توجه به توان سيانوباکتري‌ها و فناوری پلاسما، گمان مي‌رود که با استفاده از ترکيب اين دو روش بتوان به بالاترين ميزان از حذف فلزات سنگين و در نهايت به تصفيه زيستي دست يافت.

۱۴. تقدير و تشکر

به اين وسيله نويسندگان از مرکز فزيک پلاسما واقع در دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقيقات و کليه همکاران آن مرکز به ويژه سرکار خانم دکتر سياحي کمال تشکر و سپاسگزاري را دارند.

منابع

- [1] Akpor OB, Ohiobor GO, Olaolu D. Heavy metal pollutants in wastewater effluents: sources, effects and remediation. *Advances in Bioscience and Bioengineering*. 2014;2(4):37-43.
- [2] Al-Amin A, Parvin F, Chakraborty J, Kim Y-I. Cyanobacteria mediated heavy metal removal: a review on mechanism, biosynthesis, and removal capability. *Environmental Technology Reviews*. 2021;10(1):44-57.
- [3] Babych Y, Romaniuk R, Stadnychenko A, Uvayeva O. Effect of zinc ions on the lung and cutaneous diffusive respiration of the great ramshorn *Planorbarius corneus* allospecies (Mollusca: Gastropoda: Pulmonata: Planorbidae) of the Ukrainian river network. *Folia Malacologica*. 2022;30(3):135-42.
- [4] Gautam PK, Gautam RK, Banerjee S, Chattopadhyaya M, Pandey J. Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies. *Nova Sci Publishers*. 2016;60:101-30.
- [5] Gautam RK, Sharma SK, Mahiya S, Chattopadhyaya MC. Contamination of heavy metals in aquatic media: transport, toxicity and technologies for remediation. 2014.
- [6] Hashmi MZ, Yu C, Shen H, Duan D, Shen C, et al. Risk assessment of heavy metals pollution in agricultural soils of siling reservoir watershed in Zhejiang province, China. *BioMed research international*. 2013;2013.



- [7] Parveen S, Bhat I, Khanam Z, Rak A, Yusoff H, et al. Phytoremediation: In situ Alternative for pollutant removal from contaminated natural media: a brief review. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2022.
- [8] Verma R, Dwivedi P. Heavy metal water pollution-A case study. *Recent Research in Science and Technology*. 2013;5(5).
- [9] Wei J, Duan M, Li Y, Nwankwegu AS, Ji Y, et al. Concentration and pollution assessment of heavy metals within surface sediments of the Raohe Basin, China. *Scientific reports*. 2019;9(1):1-7.
- [10] Zhou Q, Yang N, Li Y, Ren B, Ding X, et al. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. *Global Ecology and Conservation*. 2020;22:e00925.
- [11] Zhuang P, Li Z-a, McBride MB, Zou B, Wang G. Health risk assessment for consumption of fish originating from ponds near Dabaoshan mine, South China. *Environmental Science and Pollution Research*. 2013;20(8):5844-54.
- [12] Attri P, Arora B, Bhatia R, Venkatesu P, Choi EH. Plasma technology: a new remediation for water purification with or without nanoparticles: John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA; 2014.
- [13] Barišić V, Kerovec D, Flanjak I, Jozinović A, Babić J, et al. Effect of high-voltage electrical discharge treatment on multi-element content in cocoa shell and chocolates with cocoa shell. *LWT*. 2022;155:112944.
- [14] Budak T. Removal of heavy metals from wastewater using synthetic ion exchange resin. *Asian Journal of Chemistry*. 2013;25.
- [15] Burakov AE, Galunin EV, Burakova IV, Kucherova AE, Agarwal S, et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*. 2018;148:702-12.
- [16] Delpla I, Jung A-V, Baures E, Clement M, Thomas O. Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production. *Environment international*. 2009;35(8):1225-33.
- [17] El-Saeed RA, Hosny R, Mubarak MF, Abdou MM, Shoueir KR. An innovative SiO₂-pyrazole nanocomposite for Zn (II) and Cr (III) ions effective adsorption and anti-sulfate-reducing bacteria from the produced oilfield water. *Arabian Journal of Chemistry*. 2022:103949.
- [18] Genchi G, Carocci A, Lauria G, Sinicropi MS, Catalano A. Nickel: Human health and environmental toxicology. *International journal of environmental research and public health*. 2020;17(3):679.
- [19] Jamshaid M, Khan AA, Ahmed K, Saleem M. Heavy metal in drinking water its effect on human health and its treatment techniques-a review. *International Journal of Biosciences*. 2018;12(4):223-40.
- [20] Järup L, Åkesson A. Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and applied pharmacology*. 2009;238(3):201-8.
- [21] Liu J, Li Y, Zhang B, Cao J, Cao Z, et al. Ecological risk of heavy metals in sediments of the Luan River source water. *Ecotoxicology*. 2009;18(6):748-58.
- [22] Montuori P, Lama P, Aurino S, Naviglio D, Triassi M. Metals loads into the Mediterranean Sea: estimate of Sarno River inputs and ecological risk. *Ecotoxicology*. 2013;22(2):295-307.
- [23] Parvin F, Ferdaus Z, Tareq SM, Choudhury TR, Islam JM, et al. Effect of gamma-irradiated textile effluent on plant growth. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*. 2015;4(1):23-30.
- [24] Wu Y, Bu L, Zhu S, Chen F, Li T, et al. Molecular transformation of algal organic matter during sequential ozonation-chlorination: Role of pre-ozonation and



- properties of chlorinated disinfection byproducts. *Water Research*. 2022;223:119008.
- [25] Khanom S, Hayashi N. Removal of metal ions from water using oxygen plasma. *Scientific reports*. 2021;11(1):1-8.
- [26] Jaishankar M, Tseten T, Anbalagan N, Mathew BB, Beeregowda KN. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*. 2014;7(2):60.
- [27] Zeghioud H, Nguyen-Tri P, Khezami L, Amrane A, Assadi AA. Review on discharge Plasma for water treatment: mechanism, reactor geometries, active species and combined processes. *Journal of Water Process Engineering*. 2020;38:101664.
- [28] Murugesan P, Moses J, Anandharamakrishnan C. Water decontamination using non-thermal plasma: Concepts, applications, and prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020;8(5):104377.
- [29] Afifudin AFM, Tyastirin E, Irawanto R. Potential of *Acanthus* (Jeruju) for Phytoremediation of Heavy Metal Chromium (Cr). *Indonesian Journal of Biology Education*. 2022;5(1):6-13.
- [30] Benalia MC, Youcef L, Bouaziz MG, Achour S, Menasra H. Removal of heavy metals from industrial wastewater by chemical precipitation: mechanisms and sludge characterization. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2022;47(5):5587-99.
- [31] Dutta S, Dixit R, Sharma R. Remediation of heavy metals with nanomaterials. *Separation Science and Technology*. 15: Elsevier; 2022. p. 97-138.
- [32] Hijosa-Valseiro M, Molina R, Schikora H, Müller M, Bayona JM. Removal of priority pollutants from water by means of dielectric barrier discharge atmospheric plasma. *Journal of hazardous materials*. 2013;262:664-73.
- [33] Kuraica M, Obradović B, Manojlović D, Ostojić D, Purić J. Application of coaxial dielectric barrier discharge for potable and waste water treatment. *Ind Eng Chem Res*. 2006;45:882-905.
- [34] Malik MA, Ghaffar A, Malik SA. Water purification by electrical discharges. *Plasma sources science and technology*. 2001;10(1):82.
- [35] Mok YS, Jo J-O, Whitehead JC. Degradation of an azo dye Orange II using a gas phase dielectric barrier discharge reactor submerged in water. *Chemical Engineering Journal*. 2008;142(1):56-64.
- [36] Nguyen DV, Ho PQ, Pham TV, Nguyen TV, Kim L. Treatment of surface water using cold plasma for domestic water supply. *Environmental Engineering Research*. 2019;24(3):412-7.
- [37] Sarangapani C, Misra N, Milosavljevic V, Bourke P, O'Regan F, et al. Pesticide degradation in water using atmospheric air cold plasma. *Journal of Water Process Engineering*. 2016;9:225-32.
- [38] Tichonovas M, Krugly E, Racys V, Hippler R, Kauneliene V, et al. Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2013;229:9-19.
- [39] Wang T, Qu G, Pei S, Liang D, Hu S. Research on dye wastewater decoloration by pulse discharge plasma combined with charcoal derived from spent tea leaves. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016;23(13):13448-57.
- [40] Hockaday J, Harvey A, Velasquez-Orta S. A comparative analysis of the adsorption kinetics of Cu²⁺ and Cd²⁺ by the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus obliquus*. *Algal Research*. 2022;64:102710.
- [41] Esmaeili A, Vazirinejad R. Chromium (III) removal and recovery from tannery wastewater by precipitation process. 2005.



- [42] Gunatilake S. Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. *Methods*. 2015;1(1):14.
- [43] Olguín EJ, Sánchez-Galván G, Arias-Olguín II, Melo FJ, González-Portela RE, et al. Microalgae-based biorefineries: challenges and future trends to produce carbohydrate enriched biomass, high-added value products and bioactive compounds. *Biology*. 2022;11(8):1146.
- [44] Kamarudzaman AN, Adan SNAC, Hassan Z, Ab Wahab M, Makhtar SMZ, et al. Biosorption of Copper (II) and Iron (II) using Spent Mushroom Compost as Biosorbent. *Biointerface Res Appl Chem*. 2022;12:7775-86.
- [45] Azubuike CC, Chikere CB, Okpokwasili GC. Bioremediation techniques—classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2016;32(11):1-18.
- [46] Manzetti S. Remediation technologies for oil-drilling activities in the Arctic: oil-spill containment and remediation in open water. *Environmental Technology Reviews*. 2014;3(1):49-60.
- [47] Patel S, Homaei A, Patil S, Daverey A. Microbial biosurfactants for oil spill remediation: pitfalls and potentials. *Applied microbiology and biotechnology*. 2019;103(1):27-37.
- [48] Pandey S, Dubey SK, Kashyap AK, Jain BP. Cyanobacteria-mediated heavy metal and xenobiotics bioremediation. *Cyanobacterial Lifestyle and Its Applications in Biotechnology*: Elsevier; 2022. p. 335-50.
- [49] Bilal M, Rasheed T, Sosa-Hernández JE, Raza A, Nabeel F, et al. Biosorption: an interplay between marine algae and potentially toxic elements—a review. *Marine drugs*. 2018;16(2):65.
- [50] Singh JS, Kumar A, Rai AN, Singh DP. Cyanobacteria: a precious bio-resource in agriculture, ecosystem, and environmental sustainability. *Frontiers in microbiology*. 2016;7:529.
- [51] Sreedevi P, Suresh K, Jiang G. Bacterial bioremediation of heavy metals in wastewater: A review of processes and applications. *Journal of Water Process Engineering*. 2022;48:102884.
- [52] Jacob JM, Karthik C, Saratale RG, Kumar SS, Prabakar D, et al. Biological approaches to tackle heavy metal pollution: a survey of literature. *Journal of environmental management*. 2018;217:56-70.
- [53] Kaplan D. Absorption and adsorption of heavy metals by microalgae. *Handbook of microalgal culture: applied phycology and biotechnology*. 2013;2:602-11.
- [54] Palaniswamy R, Veluchamy C. Removal of chromium from effluent by biosorption using spirulina platensis. *Academic Press*; 2017.
- [55] Wang Y, Pushiri H, Looi LJ, Zulkeflee Z. Applications of Biofloculants for Heavy Metals Removal: A Systematic Review. *International Journal of Environmental Research*. 2022;16(5):1-20.
- [56] Chojnacka K, Chojnacki A, Gorecka H. Biosorption of Cr³⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*. 2005;59(1):75-84.
- [57] De Philippis R, Sili C, Paperi R, Vincenzini M. Exopolysaccharide-producing cyanobacteria and their possible exploitation: a review. *Journal of Applied Phycology*. 2001;13(4):293-9.
- [58] Diep P, Mahadevan R, Yakunin AF. Heavy metal removal by bioaccumulation using genetically engineered microorganisms. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*. 2018;6:157.
- [59] Fawzy MA, Mohamed AKS. Bioremediation of heavy metals from municipal sewage by cyanobacteria and its effects on growth and some metabolites of *Beta vulgaris*. *Journal of Plant Nutrition*. 2017;40(18):2550-61.



- [60] Fomina M, Gadd GM. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource technology*. 2014;160:3-14.
- [61] Gupta P, Diwan B. Bacterial exopolysaccharide mediated heavy metal removal: a review on biosynthesis, mechanism and remediation strategies. *Biotechnology Reports*. 2017;13:58-71.
- [62] Igiri BE, Okoduwa SI, Idoko GO, Akabuogu EP, Adeyi AO, et al. Toxicity and bioremediation of heavy metals contaminated ecosystem from tannery wastewater: a review. *Journal of toxicology*. 2018;2018.
- [63] Leong YK, Chang J-S. Bioremediation of heavy metals using microalgae: Recent advances and mechanisms. *Bioresource technology*. 2020;303:122886.
- [64] Michalak I, Chojnacka K, Witek-Krowiak A. State of the art for the biosorption process—a review. *Applied biochemistry and biotechnology*. 2013;170(6):1389-416.
- [65] Muthukumaran P, Aravind J, Kamaraj M, Ramachandran K. Recent Trends in Application of Bacterial Polymers to Mitigate Organic and Inorganic Pollutants. *Strategies and Tools for Pollutant Mitigation: Springer*; 2021. p. 137-49.
- [66] Van Ho A, Ward DM, Kaplan J. Transition metal transport in yeast. *Annual Review of Microbiology*. 2002;56:237.
- [67] Zalups RK, Ahmad S. Molecular handling of cadmium in transporting epithelia. *Toxicology and applied pharmacology*. 2003;186(3):163-88.
- [68] Hurtado-Gallego J, Pulido-Reyes G, González-Pleiter M, Fernández-Piñas F. Luminescent microbial bioassays and microalgal biosensors as tools for environmental toxicity evaluation. *Handbook of Cell Biosensors*. 2022:767-824.
- [69] Sharma P, Parakh SK, Singh SP, Parra-Saldívar R, Kim S-H, et al. A critical review on microbes-based treatment strategies for mitigation of toxic pollutants. *Science of The Total Environment*. 2022:155444.
- [70] Cruz D, Vasconcelos V, Pierre G, Michaud P, Delattre C. Exopolysaccharides from cyanobacteria: Strategies for bioprocess development. *Applied Sciences*. 2020;10(11):3763.
- [71] Fu L, Jiang B, Wei J, Liu J, Hu X, et al. Transcriptome analysis of polysaccharide-based microbial flocculant MBFA9 biosynthesis regulated by nitrogen source. *Scientific reports*. 2020;10(1):1-10.
- [72] Kehr J-C, Dittmann E. Biosynthesis and function of extracellular glycans in cyanobacteria. *Life*. 2015;5(1):164-80.
- [73] Maeda K, Narikawa R, Ikeuchi M. CugP is a novel ubiquitous non-GalU-type bacterial UDP-glucose pyrophosphorylase found in cyanobacteria. *Journal of bacteriology*. 2014;196(13):2348-54.
- [74] Pereira S, Zille A, Micheletti E, Moradas-Ferreira P, De Philippis R, et al. Complexity of cyanobacterial exopolysaccharides: composition, structures, inducing factors and putative genes involved in their biosynthesis and assembly. *FEMS microbiology reviews*. 2009;33(5):917-41.
- [75] Pereira SB, Sousa A, Santos M, Araújo M, Serôdio F, et al. Strategies to obtain designer polymers based on cyanobacterial extracellular polymeric substances (EPS). *International journal of molecular sciences*. 2019;20(22):5693.
- [76] Shen L, Li Z, Wang J, Liu A, Li Z, et al. Characterization of extracellular polysaccharide/protein contents during the adsorption of Cd (II) by *Synechocystis* sp. PCC6803. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25(21):20713-22.
- [77] Silva MB, Azero EG, Teixeira CM, Andrade CT. Influence of culture conditions on the production of extracellular polymeric substances (EPS) by *Arthrospira platensis*. *Bioresources and Bioprocessing*. 2020;7(1):1-11.



- [78] Gani P, Sunar NM, Matias-Peralta H, Parjo UK, Razak ARA. Phycoremediation of wastewaters and potential hydrocarbon from microalgae: a review. *Advances in Environmental Biology*. 2015;9(20 S1):1-9.
- [79] Ozturk S, Aslim B, Suludere Z. Evaluation of chromium (VI) removal behaviour by two isolates of *Synechocystis* sp. in terms of exopolysaccharide (EPS) production and monomer composition. *Bioresource Technology*. 2009;100(23):5588-93.
- [80] Kanamarlapudi SLRK, Muddada S. Characterization of exopolysaccharide produced by *Streptococcus thermophilus* CC30. *BioMed research international*. 2017;2017.
- [81] Kamennaya NA, Ahn S, Park H, Bartal R, Sasaki KA, et al. Installing extra bicarbonate transporters in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC6803 enhances biomass production. *Metabolic engineering*. 2015;29:76-85.
- [82] Wang J, Salem DR, Sani RK. Extremophilic exopolysaccharides: A review and new perspectives on engineering strategies and applications. *Carbohydrate polymers*. 2019;205:8-26.
- [83] Gehlot P, Vivekanand V, Pareek N. Cyanobacterial and microalgal bioremediation: an efficient and eco-friendly approach toward industrial wastewater treatment and value-addition. *Microbial Biodegradation and Bioremediation*: Elsevier; 2022. p. 343-62.
- [84] Ruffing A, Chen RR. Metabolic engineering of microbes for oligosaccharide and polysaccharide synthesis. *Microbial cell factories*. 2006;5(1):1-9.
- [85] Arunakumara K, Zhang X. Heavy metal bioaccumulation and toxicity with special reference to microalgae. *Journal of ocean university of china*. 2008;7(1):60-4.
- [86] Mishra A, Malik A. Recent advances in microbial metal bioaccumulation. *Critical reviews in environmental science and technology*. 2013;43(11):1162-222.
- [87] Saier Jr MH. Transport protein evolution deduced from analysis of sequence, topology and structure. *Current opinion in structural biology*. 2016;38:9-17.
- [88] Saylor Z, Maier R. *Helicobacter pylori* nickel storage proteins: recognition and modulation of diverse metabolic targets. *Microbiology*. 2018;164(8):1059-68.
- [89] Ito M, Morino M, Krulwich TA. Mrp antiporters have important roles in diverse bacteria and archaea. *Frontiers in microbiology*. 2017;8:2325.
- [90] Alhadeff R, Warshel A. Simulating the function of sodium/proton antiporters. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2015;112(40):12378-83.
- [91] Balzano S, Sardo A, Blasio M, Chahine TB, Dell'Anno F, et al. Microalgal metallothioneins and phytochelatin and their potential use in bioremediation. *Frontiers in Microbiology*. 2020;11:517.
- [92] Kerfeld CA, Kirilovsky D. Structural, mechanistic and genomic insights into OCP-mediated photoprotection. *Advances in Botanical Research*. 2013;65:1-26.
- [93] Yadav P, Gupta RK, Singh RP, Yadav PK, Patel AK, et al. Role of cyanobacteria in green remediation. *Sustainable Environmental Clean-up*: Elsevier; 2021. p. 187-210.
- [94] Ota S, Yamaguchi H, Vanel F, Fuchida S, Koshikawa H, et al. Differential heavy metal sensitivity in seven algal species from the NIES culture collection based on delayed fluorescence assays. *Phycological Research*. 2020;68(1):41-9.
- [95] Rodgher S, Espíndola ELG, Simões FCF, Tonietto AE. Cadmium and chromium toxicity to *Pseudokirchneriella subcapitata* and *Microcystis aeruginosa*. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 2012;55:161-9.
- [96] Chen H, Pan S-s. Bioremediation potential of spirulina: toxicity and biosorption studies of lead. *Journal of Zhejiang University Science B*. 2005;6(3):171.



- [97] De Philippis R, Paperi R, Sili C, Vincenzini M. Assessment of the metal removal capability of two capsulated cyanobacteria, *Cyanospira capsulata* and *Nostoc PCC7936*. *Journal of Applied Phycology*. 2003;15(2):155-61.
- [98] Goswami S, Syiem MB, Pakshirajan K. Cadmium removal by *Anabaena doliolum* Ind1 isolated from a coal mining area in Meghalaya, India: associated structural and physiological alterations. *Environmental Engineering Research*. 2015;20(1):41-50.
- [99] Hoiczuk E, Hansel A. Cyanobacterial cell walls: news from an unusual prokaryotic envelope. *Journal of bacteriology*. 2000;182(5):1191-9.
- [100] Mohamed ZA. Removal of cadmium and manganese by a non-toxic strain of the freshwater cyanobacterium *Gloeothece magna*. *Water Research*. 2001;35(18):4405-9.
- [101] Rai PK, Tripathi B. Removal of heavy metals by the nuisance cyanobacteria *Microcystis* in continuous cultures: an eco-sustainable technology. *Environmental Sciences*. 2007;4(1):53-9.
- [102] Roy AS, Hazarika J, Manikandan NA, Pakshirajan K, Syiem MB. Heavy metal removal from multicomponent system by the cyanobacterium *Nostoc muscorum*: kinetics and interaction study. *Applied biochemistry and biotechnology*. 2015;175(8):3863-74.
- [103] Sen G, Sen S, Thakurta SG, Chakrabarty J, Dutta S. Bioremediation of Cr (VI) using live cyanobacteria: experimentation and kinetic modeling. *Journal of Environmental Engineering*. 2018;144(9):04018089.
- [104] Han X, Wong YS, Wong MH, Tam NFY. Feasibility of using microalgal biomass cultured in domestic wastewater for the removal of chromium pollutants. *Water environment research*. 2008;80(7):647-53.
- [105] Martin-Betancor K, Rodea-Palomares J, Muñoz-Martín M, Leganes F, Fernandez-Pinas F. Construction of a self-luminescent cyanobacterial bioreporter that detects a broad range of bioavailable heavy metals in aquatic environments. *Frontiers in microbiology*. 2015;6:186.
- [106] Pandi M, Shashirekha V, Swamy M. Bioabsorption of chromium from retan chrome liquor by cyanobacteria. *Microbiological Research*. 2009;164(4):420-8.
- [107] Raghav N, Nigam R, Mathur S, Singh D, Ranjan R. *Microbial Degradation of Wastewater*. *Recent Trends in Wastewater Treatment*: Springer; 2022. p. 145-70.
- [108] El-Enany A, Issa A. Cyanobacteria as a biosorbent of heavy metals in sewage water. *Environmental toxicology and pharmacology*. 2000;8(2):95-101.
- [109] Sinha R, Dwivedi S, Singh S, Diwakar S, Srivastava P. *Low-Cost Bioremediation Technologies for Transforming Waste to Wealth*. *Innovative Bio-Based Technologies for Environmental Remediation*: CRC Press; 2022. p. 133-53.
- [110] Awasthi S, Chauhan R, Dwivedi S, Srivastava S, Srivastava S, et al. A consortium of alga (*Chlorella vulgaris*) and bacterium (*Pseudomonas putida*) for amelioration of arsenic toxicity in rice: A promising and feasible approach. *Environmental and Experimental Botany*. 2018;150:115-26.
- [111] Chakdar H, Thapa S, Srivastava A, Shukla P. Genomic and proteomic insights into the heavy metal bioremediation by cyanobacteria. *Journal of Hazardous Materials*. 2022;424:127609.
- [112] El-Bestawy E. Treatment of mixed domestic-industrial wastewater using cyanobacteria. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2008;35(11):1503-16.
- [113] Mehta S, Gaur J. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: progress and prospects. *Critical reviews in biotechnology*. 2005;25(3):113-52.



- [114] Wu F, Sun F, Wu S, Yan Y, Xing B. Removal of antimony (III) from aqueous solution by freshwater cyanobacteria *Microcystis* biomass. *Chemical Engineering Journal*. 2012;183:172-9.
- [115] Burger H, Dickson S, Awad J, Marzouk J, van Leeuwen J. Investigation of cyanobacteria blooms in paper mill wastewaters and assessment of zinc as a control agent. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2022;19(3):1105-20.
- [116] Hellweger FL, Jabbur ML, Johnson CH, van Sebille E, Sasaki H. Circadian clock helps cyanobacteria manage energy in coastal and high latitude ocean. *The ISME journal*. 2020;14(2):560-8.
- [117] Ito H, Mutsuda M, Murayama Y, Tomita J, Hosokawa N, et al. Cyanobacterial daily life with Kai-based circadian and diurnal genome-wide transcriptional control in *Synechococcus elongatus*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2009;106(33):14168-73.
- [118] Nisa RU, Maqbool S, Nisa AU. Bioremediation on the Crossroads of Technology for Environmental Clean-Up: An Overview. *Microbial and Biotechnological Interventions in Bioremediation and Phytoremediation*. 2022:3-25.
- [119] Torii K, Inoue K, Bekki K, Haraguchi K, Kubo M, et al. A guiding role of the *Arabidopsis* circadian clock in cell differentiation revealed by time-series single-cell RNA sequencing. *Cell Reports*. 2022;40(2):111059.
- [120] Ahad RIA, Syiem MB. Copper and cadmium-induced toxicity on the cyanobacterium *Nostoc muscorum* Meg 1: a comparative study. *EurAsian Journal of BioSciences*. 2018;12(2):333-45.
- [121] Cheloni G, Cosio C, Slaveykova VI. Antagonistic and synergistic effects of light irradiation on the effects of copper on *Chlamydomonas reinhardtii*. *Aquatic toxicology*. 2014;155:275-82.
- [122] Cheloni G, Slaveykova VI. Combined effects of trace metals and light on photosynthetic microorganisms in aquatic environment. *Environments*. 2018;5(7):81.
- [123] Clark RL, McGinley LL, Purdy HM, Korosh TC, Reed JL, et al. Light-optimized growth of cyanobacterial cultures: Growth phases and productivity of biomass and secreted molecules in light-limited batch growth. *Metabolic engineering*. 2018;47:230-42.
- [124] Markson JS, Piechura JR, Puszynska AM, O'Shea EK. Circadian control of global gene expression by the cyanobacterial master regulator RpaA. *Cell*. 2013;155(6):1396-408.
- [125] Randrianarison G, Ashraf MA. Microalgae: a potential plant for energy production. *Geology, Ecology, and Landscapes*. 2017;1(2):104-20.
- [126] Werner A, Oliver K, Miller AD, Sebesta J, Peebles CA. Discovery and characterization of *Synechocystis* sp. PCC 6803 light-entrained promoters in diurnal light: dark cycles. *Algal research*. 2018;30:121-7.
- [127] Wiśniewska K, Lewandowska A, Śliwińska-Wilczewska S. The importance of cyanobacteria and microalgae present in aerosols to human health and the environment—Review study. *Environment International*. 2019;131:104964.
- [128] Xu K, Juneau P. Different physiological and photosynthetic responses of three cyanobacterial strains to light and zinc. *Aquatic Toxicology*. 2016;170:251-8.
- [129] Xu K, Li Z-K, Qiu B-S, Juneau P. Different responses to high light stress of toxic and non-toxic *Microcystis aeruginosa* acclimated under two light intensities and zinc concentrations. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2013;95(7):1145-56.
- [130] Doshi H, Ray A, Kothari I. Live and dead *Spirulina* sp. to remove arsenic (V) from water. *International Journal of Phytoremediation*. 2009;11(1):53-64.



- [131] Falconer IR, Humpage AR. Health risk assessment of cyanobacterial (blue-green algal) toxins in drinking water. *International journal of environmental research and public health*. 2005;2(1):43-50.
- [132] Hitzfeld BC, Höger SJ, Dietrich DR. Cyanobacterial toxins: removal during drinking water treatment, and human risk assessment. *Environmental health perspectives*. 2000;108(suppl 1):113-22.
- [133] Foster J, Sommers BS, Gucker SN, Blankson IM, Adamovsky G. Perspectives on the interaction of plasmas with liquid water for water purification. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2012;40(5):1311-23.
- [134] Foster JE. Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future. *Physics of Plasmas*. 2017;24(5):055501.
- [135] Magureanu M, Bradu C, Parvulescu V. Plasma processes for the treatment of water contaminated with harmful organic compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2018;51(31):313002.
- [136] Barjasteh A, Dehghani Z, Lamichhane P, Kaushik N, Choi EH, et al. Recent progress in applications of non-thermal plasma for water purification, bio-sterilization, and decontamination. *Applied Sciences*. 2021;11(8):3372.
- [137] Zhang H, Huang Q, Ke Z, Yang L, Wang X, et al. Degradation of microcystin-LR in water by glow discharge plasma oxidation at the gas-solution interface and its safety evaluation. *Water research*. 2012;46(19):6554-62.
- [138] Shang K, Jie L, Morent R. Hybrid electric discharge plasma technologies for water decontamination: a short review. *Plasma Science and Technology*. 2019;21(4):043001.
- [139] Yang C, Guangzhou Q, Tengfei L, Jiang N, Tiecheng W. Review on reactive species in water treatment using electrical discharge plasma: formation, measurement, mechanisms and mass transfer. *Plasma Science and Technology*. 2018;20(10):103001.
- [140] Moreau M, Feuilloy M, Orange N, Brisset JL. Lethal effect of the gliding arc discharges on *Erwinia* spp. *Journal of applied microbiology*. 2005;98(5):1039-46.
- [141] Lukes P, Dolezalova E, Sisrova I, Clupek M. Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxytrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂. *Plasma Sources Science and Technology*. 2014;23(1):015019.
- [142] Naïtali M, Kamgang-Youbi G, Herry J-M, Bellon-Fontaine M-N, Brisset J-L. Combined effects of long-living chemical species during microbial inactivation using atmospheric plasma-treated water. *Applied and environmental microbiology*. 2010;76(22):7662-4.
- [143] Witzke M, Rumbach P, Go DB, Sankaran RM. Evidence for the electrolysis of water by atmospheric-pressure plasmas formed at the surface of aqueous solutions. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2012;45(44):442001.
- [144] Horikoshi S, Serpone N. In-liquid plasma: A novel tool in the fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewaters. *RSC advances*. 2017;7(75):47196-218.
- [145] Paneru R, Ki SH, Lamichhane P, Nguyen LN, Adhikari BC, et al. Enhancement of antibacterial and wettability performances of polyvinyl alcohol/chitosan film using non-thermal atmospheric pressure plasma. *Applied Surface Science*. 2020;532:147339.
- [146] Paneru R, Lamichhane P, Chandra Adhikari B, Ki SH, Choi J, et al. Surface modification of PVA thin film by nonthermal atmospheric pressure plasma for antifogging property. *AIP Advances*. 2019;9(7):075008.



- [147] Setsuhara Y. Low-temperature atmospheric-pressure plasma sources for plasma medicine. Archives of biochemistry and biophysics. 2016;605:3-10.
- [148] Zhou R, Zhou R, Wang P, Xian Y, Mai-Prochnow A, et al. Plasma-activated water: Generation, origin of reactive species and biological applications. Journal of Physics D: Applied Physics. 2020;53(30):303001.



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license) (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

