

I-088 - REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR NANOFILTRAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO: ESTUDO EM ESCALA DE BANCADA

Alice Rocha Pereira⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade de Brasília (UnB). Mestranda em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos na UnB.

Arthur Tavares Schleicher⁽²⁾

Engenheiro Civil pela Universidade de Brasília (UnB). Mestre em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pela UnB.

Carla Simone Vizzotto⁽³⁾

Bióloga. Mestre em Biologia pela Universidade de Brasília (UnB)

Cristina Célia Silveira Brandão⁽⁴⁾

Doutora em Engenharia Ambiental pelo Imperial College of Science and Technology da Universidade de Londres. Professora do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da UnB

Endereço⁽¹⁾: SQN 310 Bloco I, 106 – Asa Norte - Brasília – Distrito Federal - CEP: 70756-090 - Brasil - Tel: +55 (61) 9963-0523 - e-mail: alice_rp@hotmail.com.

RESUMO

As cianobactérias, organismos fotossintetizantes, podem liberar metabólitos tóxicos aos seres humanos e animais contaminando as fontes de água superficiais. O tratamento avançado de água utilizando a nanofiltração tem se mostrado uma técnica eficiente para a remoção da cilindropermopsina, toxina que pode ser produzida pela *Cylindropermopsis raciborskii*, espécie de crescente presença em mananciais brasileiros. Desta maneira, neste trabalho, o presente trabalho avaliou o desempenho das membranas de nanofiltração NF-270 e Desal-DK quanto ao fluxo e à rejeição de cilindropermopsina, além de comparar o comportamento do fenômeno com duas águas de estudo distintas, a água deionizada e a água do lago Paranoá acrescidas de cilindropermopsina. A membrana NF-270 apresentou maior fluxo e tendência de decaimento do fluxo com o tempo de operação do que a Desal-DK para as duas águas de estudo. Já a membrana Desal-DK apresentou um notável aumento de sua eficiência quando utilizada como matriz a água do lago Paranoá.

PALAVRAS-CHAVE: Remoção, cilindropermopsina, Nanofiltração, Tratamento de água.

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Atualmente, a incidência e a intensidade das florações de cianobactérias estão aumentando tanto nos ambientes de água doce como nos marinhos, bem como são crescentes os danos econômicos e sociais causados por estes fenômenos.

As cianobactérias, organismos fotossintetizantes que tendem a dominar em ambientes eutróficos, podem liberar metabólitos capazes de modificar o sabor e odor da água e também metabólitos tóxicos (cianotoxinas) que comprometem a segurança da água para consumo humano (EPA, 2014).

A espécie *Cylindropermopsis raciborskii* é capaz de produzir tanto as saxitoxinas (STXs) como cilindropermopsinas (CYN). A *C. raciborskii* é uma espécie de cianobactéria de ocorrência global, havendo relatos de sua existência em praticamente todos os continentes (O’Neil *et al.*, 2012), com prevalência na Austrália, Nova Zelândia, Ásia, América do Sul e Norte, bem como na Europa (Poniedzialek *et al.*, 2012), sendo que já foi identificada inclusive na Antártica. Sant’Anna e Azevedo, já em 2000, apontavam o crescimento dos relatos de floração de *C. raciborskii* no Brasil.

Vários casos envolvendo água contaminada com as cilindropermopsinas já foram relatados, como por exemplo, o caso de Palm Island, em Queensland, na Austrália, em 1979. Na ocasião o sulfato de cobre foi

usado como algicida para controle de floração de *Cylindrospermopsis* e acarretou na liberação da toxina cilindrospermopsina (CYN), provocando a intoxicação de crianças e adultos que tiveram sintomas similares, como: febre; dor de cabeça; vômitos; diarreia com sangue; hepatomegalia e problema nos rins.

Suspeita-se que a CYN também foi responsável pelo evento chamado febre de Barcoo, no final de 1800, em Toowoomba, na Austrália, que ocasionou sintomas muito similares aos observados em Palm Island (Walker, 2015). Além disto, em Caruaru, no Brasil, em 1996, a água utilizada em uma clínica de hemodiálise foi contaminada por MC e CYN, episódio no qual 116 pacientes de hemodiálise, em um total de 131, apresentaram distúrbios visuais, náusea, vômito e fraqueza muscular. A primeira morte relatada ocorreu em fevereiro de 1996. Desses pacientes, 100 apresentaram insuficiência hepática aguda, sendo que, em dezembro de 1996, 52 mortes foram atribuídas a esse episódio, chamado de Síndrome de Caruaru (Azevedo et al., 2002).

Relatos, tais como o de Branco e Senna (1994), sobre a ocorrência de *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Microcystis aeruginosa*, no Lago Paranoá, em Brasília, e estudos (Zegura et al., 2011; Falconer e Humpage, 2005; entre outros) sobre a toxicidade das cianobactérias, mostram a necessidade e importância de pesquisas e estudos a respeito dessas toxinas, seus efeitos e técnicas de remoção da água para consumo.

Devido aos efeitos crônicos produzidos pela cilindrospermopsina sobre o fígado, rins, baço, coração, entre outros órgãos, Humpage e Falconer (2003), propuseram preliminarmente, a partir de estudos toxicológicos, que o limite de concentração de CYN na água para consumo humano seja de no máximo 1µg/L. No Brasil, este valor, 1µgCYN/L, é preconizado como recomendação pela Portaria MS nº 2.914/2011 (BRASIL, 2011). Uma particularidade preocupante com relação à cilindrospermopsina é que, diferentemente de outras cianotoxinas, ela é excretada pelas células de cianobactérias mesmo em condições fisiológicas normais, aumentando, portanto o risco de exposição a essas toxinas.

Devido à limitação do tratamento convencional em remover de forma efetiva as cianotoxinas, as florações de cianobactérias tóxicas são objeto de grande preocupação para o tratamento de água para consumo humano. Neste cenário, as tecnologias de tratamento avançado de água, tais como adsorção em carvão ativado, processos oxidativos avançados e separação por membranas, estão ganhando espaço. No campo da separação de membranas o uso da nanofiltração para remoção de microcontaminantes é crescente, mas são poucos os estudos que avaliam a remoção de CYN de águas por esta tecnologia. Entre estes, destaca-se o trabalho de Dixon *et al.* (2011) que obtiveram rejeições de cilindrospermopsina entre 90 e 100% para as membranas NF-270 e Desal-5DK.

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar, em escala de bancada, o desempenho de duas membranas de nanofiltração no tratamento de água contendo cilindrospermopsina e contribuir para a melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na remoção dessa potente cianotoxina.

METODOLOGIA

Água de estudo

No desenvolvimento do trabalho, foram estudadas duas águas: (i) a água de estudo I - água deionizada enriquecida com cilindrospermopsina (água deionizada + CYN); e, a água de estudo II - água do lago Paranoá enriquecida com cilindrospermopsina (água do lago Paranoá + CYN), possibilitando a comparação da rejeição das membranas quanto a CYN em presença ou não de outros compostos presentes na água do lago Paranoá, e a influência do *fouling* no processo. A cilindrospermopsina (CYN) foi obtida a partir da lise de cepa de *C. raciborskii* cultivada sob condições controladas de temperatura e fotoperíodo. O processo de cultivo e lise para produção de cilindrospermopsinas dissolvidas está descrito em Pereira (2015).

Para os experimentos de NF, a água do lago Paranoá passou por um pré-tratamento que consiste em microfiltração, em escala de bancada, com uma membrana de 0,45µm obtendo-se uma água com baixa turbidez para ser utilizada na unidade de nanofiltração. Desta forma, foram removidos a matéria em suspensão e alguns colóides restando a matéria dissolvida e a matéria orgânica, promotores do *fouling*. Além disso, os experimentos de NF foram realizados com pH de, aproximadamente, 6,5 e temperatura de 25°C, para as duas

águas de estudo, em virtude de se optar por uma aplicação mais próxima a real no tratamento de água para consumo humano. Foram monitorados o pH, absorvância UV 254nm e a concentração de cilindropermopsinas por meio do ELISA.

Membranas de nanofiltração

O trabalho experimental compreendeu ensaios de nanofiltração (NF) em escala de bancada, utilizado duas membranas de nanofiltração a DESAL-DK e NF-270 - membranas planas, compostas, constituídas de uma camada densa de poliamida imediatamente acima de um suporte de polissulfona. A NF-270 é uma membrana aberta (diâmetro médio dos poros de 0,84nm) e moderadamente hidrofílica, enquanto a DESAL-DK é uma membrana mais restritiva (diâmetro médio dos poros de 0,47nm) e fortemente hidrofóbica.

Sistema de nanofiltração

O sistema de membrana utilizado, mostrado na Figura 1, foi operado com fluxo tangencial e recirculação do concentrado e permeado. A pressão de trabalho e vazão de alimentação foram de aproximadamente 8,3bar e 3,8 L/min, respectivamente.

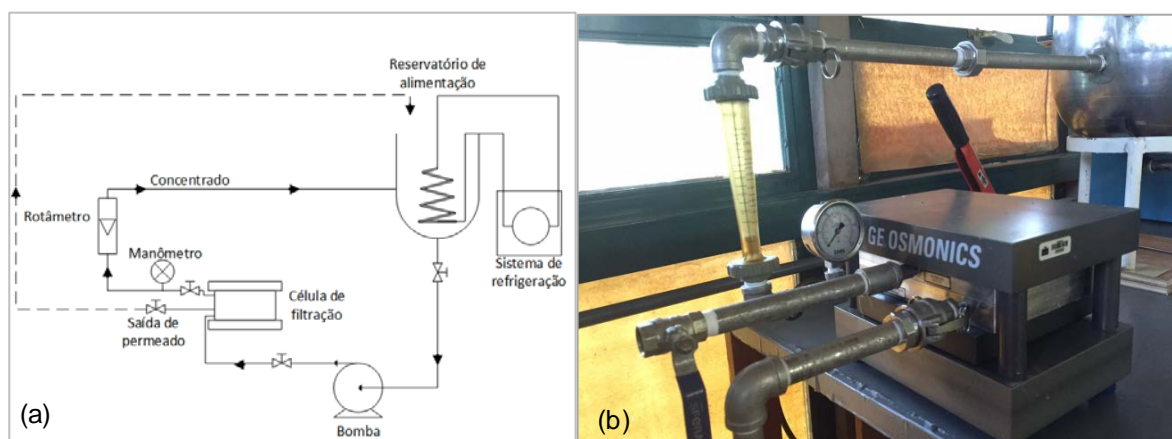


Figura 1: (a) Esquema do sistema de nanofiltração em escala de bancada e (b) foto destacando a célula de filtração.

O sistema, mostrado na Figura 1(a), consiste basicamente no bombeamento da solução de alimentação, sob pressão, do reservatório para a célula de filtração na qual o permeado e o concentrado saem por tubulações distintas. O controle da pressão de trabalho da célula é efetuado por meio de um registro agulha localizado na saída de concentrado, a pressão medida pelo manômetro e a vazão de concentrado, pelo rotâmetro. O concentrado e o permeado são recirculados, ou seja, retornaram ao reservatório de alimentação, sendo que, o permeado foi recirculado manualmente e sua vazão foi quantificada volumetricamente.

O experimento de NF foi realizado em quatro etapas, sendo a primeira etapa de preparação da membrana inserindo-a em água deionizada por um período de 12 horas para retirar os compostos usados na conservação da membrana, além de circular 20L de água destilada pelo sistema sem espaçador para a remoção de impurezas e traços de solutos que estivessem presentes, resultando na limpeza do sistema.

A segunda etapa consistiu na compactação da membrana, efetuada passando-se água deionizada pelo sistema, por 1 hora, medindo-se a produção de permeado em intervalos de 20 em 20 minutos para que fosse possível estimar a permeabilidade das membranas. Para a compactação da membrana foi usada a pressão de concentrado igual a operacional, em torno de 8,3bar.

O ensaio de nanofiltração propriamente dito constituiu a terceira etapa, na qual houve a homogeneização da CYN no reservatório, ajuste de pH, com NaOH ou HCl, abertura do registro do permeado, seguido do ajuste da pressão do sistema e vazão de concentrado. O tempo de operação do sistema foi de 8 horas, ao longo do

qual foram coletadas amostras de concentrado e permeado, de 30 em 30 minutos nas duas primeiras horas de operação e de uma em uma hora até a última coleta. Para cada amostra de concentrado e permeado coletadas foram separadas duas alíquotas de aproximadamente 10mL, sendo uma delas para a quantificação da toxina com o teste ELISA e outra para a medição da absorbância correspondente. As amostras foram armazenadas em local refrigerado, por um prazo máximo de 24horas, até que fosse efetuada a análise. A maior quantidade de amostras no começo da operação se dá devido à maior instabilidade da rejeição de soluto.

A quarta etapa se caracterizou pela análise das amostras retiradas do sistema, quantificando-se a concentração de CYN no permeado e no concentrado, feita pelo método ELISA.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Todos os ensaios foram realizados com pH em torno de 6,5, pressão de trabalho de 8,3bar e vazão de alimentação correspondente à aproximadamente 3,8LPM. Apesar de ter ocorrido uma variação de temperatura de 23 a 29°C, todos os valores de fluxo foram corrigidos para 25°C. A concentração inicial de CYN da água bruta nos experimentos variou entre 28 a 62µg/L.

Fluxo

O perfil do fluxo de permeado corrigido à 25°C e o fluxo corrigido e normalizado para as membranas NF-270 e Desal-DK usando a água de estudo I (água deionizada+CYN) são apresentados na Figura 2.

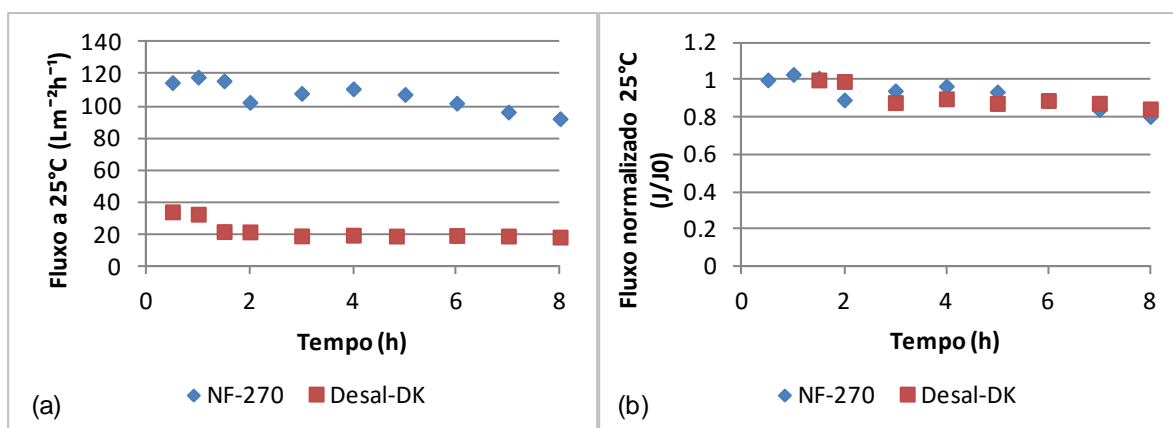


Figura 2. Valores de (a) fluxo de permeado e (b) fluxo de permeado normalizado à 25°C para NF-270 e Desal-DK - Água de estudo I (água deionizada+CYN).

Observando-se a Figura 2 é possível verificar que o perfil segue uma tendência de redução ao longo das primeiras horas de operação e de estabilização nas horas subsequentes, para as duas membranas avaliadas.

O maior fluxo produzido pela membrana NF-270, em condições operacionais análogas às utilizadas para a Desal-DK, decorre do fato dela possuir maior diâmetro médio dos poros, de 0,84nm, enquanto a Desal-DK, possui o mesmo parâmetro em 0,47nm. Desta maneira, o fluxo da NF-270 foi aproximadamente cinco vezes maior do que o fluxo da Desal-DK.

Os resultados de fluxo normalizado variaram mais para a membrana NF-270, que apresentou uma tendência mais evidente de decaimento, como mostrado na Figura 2(b). Além disso, ainda na Figura 2(b), percebe-se que com decorrer do tempo de operação a NF-270 apresenta um decaimento de fluxo de aproximadamente 20% com relação ao fluxo inicial, enquanto que a Desal-DK perdeu cerca de 15,5% de seu fluxo inicial, após 8 horas de operação.

A Figura 3 apresenta o fluxo de permeado corrigido à 25°C e o fluxo corrigido e normalizado para as membranas NF-270 e Desal-DK utilizando a água de estudo II (água do lago Paranoá+CYN).

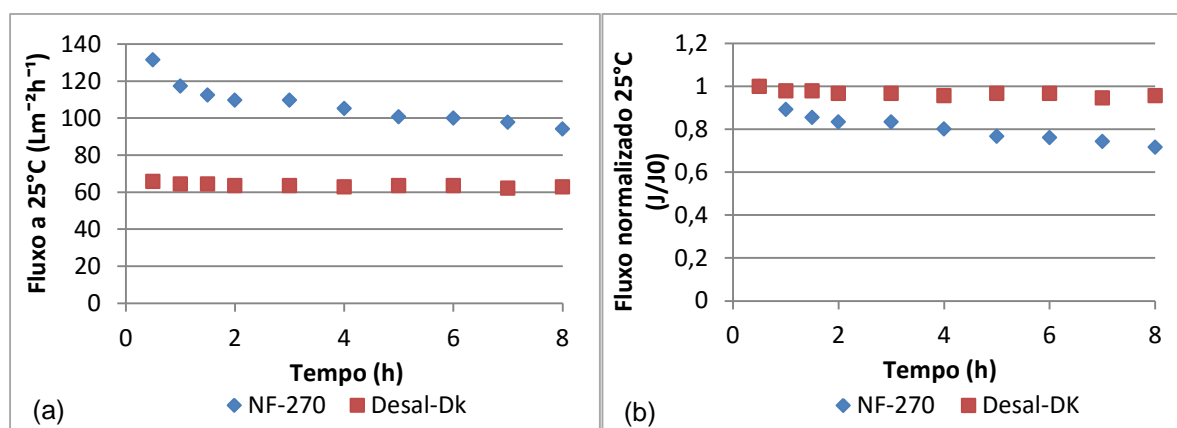


Figura 3. Valores de (a) fluxo de permeado e (b) fluxo de permeado normalizado à 25°C para NF-270 e Desal-DK - Água de estudo II (água do lago Paranoá+CYN).

A Figura 3(a) mostra, como esperado, que a NF 270 apresenta um fluxo superior ao da membrana Desal-DK. Porém, é possível observar na Figura 3(b) que com o decorrer do tempo de operação a perda de fluxo da NF-270 (cerca de 28% após 8 horas) é muito maior do que da Desal-DK (cerca de 4% após 8 horas), comportamento similar ao observado nos experimentos realizados com a água de estudo I (água deionizada + CYN), mostrado na Figura 2, porém com maior diferença entre os fluxos normalizados das duas membranas.

A maior perda de fluxo da NF-270 pode estar relacionada com o fato de ela possuir maior diâmetro médio dos poros. Tomando como base o modelo de obstrução gradual dos poros relatado por Chennamsetty (2007), a hipótese é que pode ter ocorrido maior penetração de moléculas de CYN nos poros maiores da NF-270 acarretando em uma obstrução gradual dos poros da membrana ao longo do tempo de operação.

Dixon *et al.* (2011), ao estudarem a membrana Desal 5-DK, em escala de bancada, utilizando como matrizes duas águas tratadas das estações de tratamento de Palmer e Myponga, não observaram declínio no fluxo ao longo do tempo mesmo após 70 horas de operação. Por outro lado, quando foi avaliada a membrana NF-270 utilizando-se água tratada da estação de tratamento de Palmer como matriz, Dixon *et al.* (2011) relatam um declínio do fluxo similar ao observado no presente trabalho.

A recuperação das membranas, que consiste na razão entre o fluxo de permeado e o fluxo de alimentação, é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de recuperação média calculados para as membranas NF-270 e Desal-DK usando as águas de estudo I (água deionizada+CYN) e II (água do lago Paranoá+CYN).

Água de estudo	Membrana	Recuperação média
I (água deionizada+CYN)	NF-270	0,65%
	Desal-DK	0,18%
II (água do lago Paranoá+CYN)	NF-270	0,66%
	Desal-DK	0,39%

A membrana NF-270 apresentou maiores valores de recuperação média do que a membrana Desal-DK devido ao seu maior diâmetro médio de poros.

Quando utilizada a água de estudo I, a membrana Desal-DK apresentou uma recuperação média de 0,12% quando considerando o tempo de 2 a 8 horas de operação, enquanto que, levando em conta o tempo de operação de 0 a 8 horas, com fluxo maior observado nas horas iniciais, a recuperação média é de 0,18%.

Rejeição

A Figura 4 mostra o desempenho das membranas NF-270 e Desal-DK quanto à rejeição do soluto e as concentrações de CYN encontradas no permeado e água bruta para a água de estudo I (água deionizada+CYN).

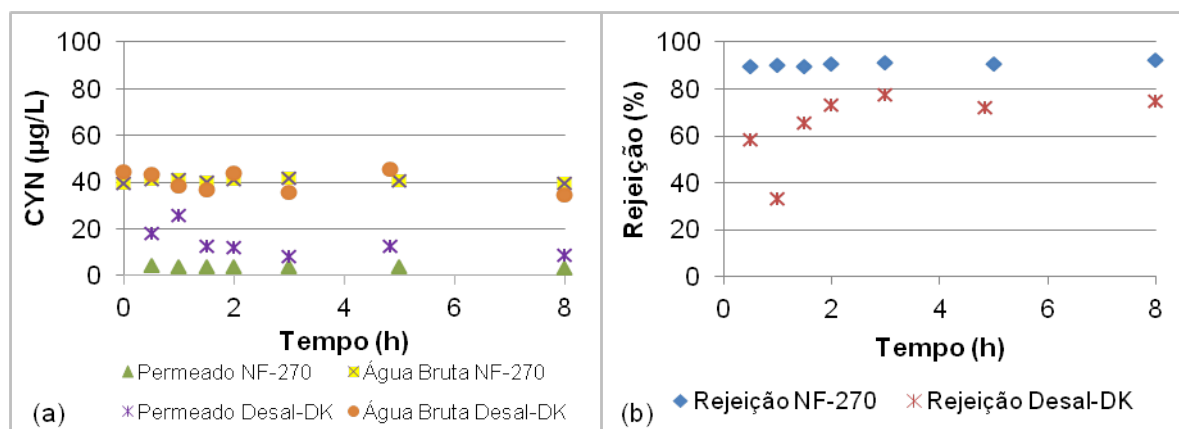


Figura 4. (a) Concentração de CYN e (b) rejeição para as membranas NF-270 e Desal-DK com a água de estudo I (água do lago Paranoá+CYN).

A concentração de CYN permaneceu em torno de 40µg/L na água de estudo I para os dois tipos de membrana havendo maior variação na concentração da toxina para a membrana Desal-DK. A membrana NF-270 apresentou uma rejeição média de 90,7%, em torno de 18% maior do que a rejeição média, de 72,6%, apresentada pela Desal-DK, mostrado na Figura 4(b).

É possível observar que até 2 horas de operação a membrana Desal-DK apresentou rejeição consideravelmente menor do que entre 2 e 8 horas de operação (46% *versus* 73%), provavelmente devido ao maior fluxo observado nas horas iniciais da operação, ocorrido em função de problemas experimentais. Apesar da maior recuperação, a qualidade ficou prejudicada, indicando que o processo de difusão é um importante fator na passagem da CYN pela membrana uma vez que um aumento do fluxo (e consequentemente da recuperação) pode gerar elevação no gradiente de concentrações de soluto através da membrana, levando ao aumento na difusão, de acordo com Bellona et al. (2004). A influência da recuperação foi estudada por Chellam e Taylor (2001), que também observaram redução da rejeição com o aumento da recuperação para membranas de NF.

A Figura 5 mostra o desempenho das membranas quanto à rejeição e as concentrações de CYN encontradas na água de estudo II e no permeado.

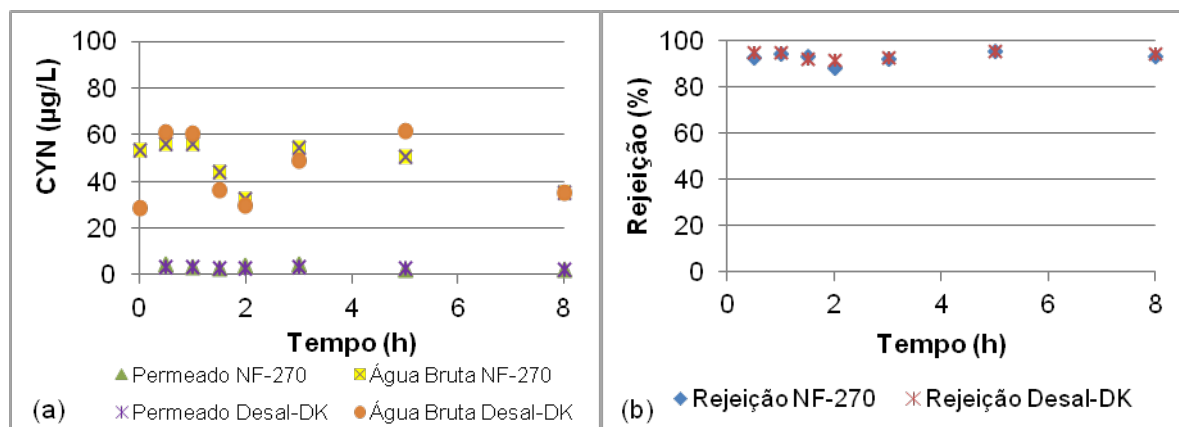


Figura 5. (a) Concentração de CYN e (b) rejeição para as membranas NF-270 e Desal-DK com a água de estudo II (água do lago Paranoá+CYN).

A variação de concentração de CYN na água bruta utilizando a água de estudo II, apresentada na Figura 5(a), ocorreu na faixa de 28 a 62 µg/L e, provavelmente se deu por interferências sobre o método analítico, exercidas por componentes presentes na água do lago Paranoá, já que quando foi utilizada a água de estudo I as concentrações ficaram em torno de 34 a 46 µg/L, como apresentado na Figura 4(a). Além disso, as variações na quantificação de CYN podem ter sido reforçadas pela recirculação do concentrado de forma a aumentar a concentração de matéria orgânica no reservatório de água bruta interferindo mais ainda no método analítico.

Para a água de estudo II, a rejeição média de CYN pelas membranas NF-270 e Desal-DK foram de 93 e 94%, respectivamente (Figura 5b). Provavelmente, a maior rejeição apresentada quando foi utilizada a água do lago se deve a fatores tais como: a presença de sais na água; a formação de uma camada de *fouling*, resultando em mecanismo de peneiramento mais efetivo; e, a influência da hidrofobicidade da membrana no processo.

Dixon *et al.* (2011), utilizando água tratada de duas estações de tratamento, e membranas similares às utilizadas neste trabalho, relataram valores de rejeição de CYN entre 90 e 100%, coerentes com os obtidos no presente trabalho com a água de estudo II.

É possível observar que o valor máximo permitido de 1 µg/L preconizado pela Portaria 2.914/2011 (BRASIL, 2011) não foi atingido por nenhuma das membranas nas duas águas de estudo, entretanto, neste estudo, a concentração de CYN na água bruta foi muito elevada quando comparado aos valores mais comuns encontrados nas florações naturais, de 0,1 a 20 µg/L (Cruz *et al.*, 2013).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste trabalho foi estudada, em escala de bancada, a remoção de cilindrospermopsina por nanofiltração utilizando matrizes a água deionizada e a água do lago Paranoá. Foram testadas as membranas NF-270 e a Desal-DK.

Nas condições estudadas observou-se que a membrana NF-270 apresentou maior fluxo e permeabilidade e do que a Desal-DK independentemente da matriz avaliada. Por outro lado a membrana NF-270 apresentou decaimento do fluxo com o tempo de operação, tanto no ensaio com a água deionizada e com água do lago Paranoá, enquanto que a membrana Desal-DK praticamente não teve variação de seu fluxo.

Além disso, quando operadas com água do lago Paranoá enriquecida com cilindrospermopsina as duas membranas apresentaram maior rejeição do que quando alimentadas com água deionizada com toxinas, provavelmente, devido à formação de uma camada de *fouling*, associado à MON presente na água do lago.

Considerando os dados e as condições em que foi realizado o presente trabalho, sugere-se que a membrana NF-270 seria a melhor opção para o tratamento de águas com menor quantidade de matéria orgânica, enquanto a Desal-DK provavelmente seria uma opção mais atrativa para águas com alto teor de matéria orgânica.

Devido ao caráter preliminar deste trabalho são necessários estudos complementares sobre a avaliação do desempenho das membranas em diferentes valores de pH, temperatura e outras condições operacionais e avaliação do comportamento da Desal-DK quanto ao seu aumento expressivo da rejeição de cilindrospermopsina em água do lago Paranoá.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AZEVEDO, S.M.F.O., CARMICHAEL, W.W., JOCHIMSEN, E.M., RINEHART, K.L., LAU, S., SHAW, G.R., EAGLESHAM, G.K. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru - Brazil. *Toxicology*, 181: 441-446. 2002.
2. BRANCO, C.W.C., SENNA, P.A.C. "Factors influencing the development of *Cylindrospermopsis raciborskii* and *Microcystis aeruginosa* in the Paranoá Reservoir, Brasília, Brazil". *Algological Studies*. 75, 85-96. 1994.

3. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”. *Diário Oficial da União*, 14 de dez. de 2011, Seção I. 2011.
4. CHENNAMSETTY, R.K. Evolution of two polymeric nanofiltration membranes following ion beam irradiation. Dissertação de doutorado, Nº 3295565, Universidade de Toledo, Ohio, EUA, 144 p. 2007.
5. CRUZ, A.A., HISKIA, A., KALOUDIS, T., CHERNOFF, N., HILL, D., ANTONIOU, M.G., HE, X., LOFTIN, K., O’SHEA, K., ZHAO, C., PELAEZ, M., HAN, C., LYNCH, T.J., DIONYSIOU, D.D. “A review on cylindrospermopsin: the global occurrence, detection, toxicity and degradation of a potent cyanotoxin”. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **15**, 1979-2003. 2013.
6. DIXON, M.B., FALCONET, C., HO, L., CHOW, C.W.K., O’NEILL, B.K., NEWCOMBE, G. “Removal of Cyanobacterial Metabolites by Nanofiltration from Two Treated Waters”. *Journal of Hazardous Materials*, 188, 288-295. 2011.
7. EPA. *Cyanobacteria and Cyanotoxins: Information for Drinking Water Systems*. Office of Water. United States Environmental Protection Agency. EPA-810F11001. 2014.
8. FALCONER, I.R., HUMPAGE, A.R. “Cyanobacterial (Blue-Green Algal) Toxins in Water Supplies: Cylindrospermopsins”. *Environmental Toxicology* 21(4), 299-304. 2005.
9. HUMPAGE, A.R.; FALCONER, I.R. “Oral toxicity of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin in male Swiss Albino mice: Determination of no observed adverse effect level for deriving a drinking water guideline value. *Environmental Toxicology*, 18, 94–103. 2003.
10. O’NEIL, J.M., DAVIS, T.W., BURFORD, M.A., GOBLER, C.J. “The rise of harmful cyanobacteria blooms: The potential roles of eutrophication and climate change”. *Harmful Algae* 14, 313-334. 2012.
11. PEREIRA, A. R. *Remoção de Cylindrospermopsina por Carvão Ativado Granular e Nanofiltração no Tratamento de Água para Consumo Humano: Estudo em Escala de Bancada*. Monografia de Projeto Final 2 (TCC) em Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 92p. 2015.
12. PONIEDZIALEK, B., RZYMSKI, P., KOKOCINSKI, M. “Cylindrospermopsin: Water-linked potential threat to human health in Europe”. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 34, 651-660. 2012.
13. SANT’ANNA, C.L.; AZEVEDO, M.T.P. “Contribution to the knowledge of potentially toxic cyanobacteria from Brazil”. *Nova Hedwigia* 71(3), 359-385. 2000.
14. WALKER, H.W. *Harmful Algae Blooms in Drinking Water: Removal of Cyanobacterial Cells and Toxins*. CRC Press, 145p. 2015.
15. ZEGURA, B., STRASER, A., FILIPIC, M. “Genotoxicity and Potential Carcinogenicity of Cyanobacterial Toxins – A Review”. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 727, 16-41. 2011.