

УДК 574.3. 579.26. 556.5

Ю.М. ПОЛЯК, к. т. н., ст. наук. співроб.,

Санкт-Петербургський науково-дослідний центр екологічної безпеки РАН,

вул. Корпусна, 18, Санкт-Петербург, 197110, РФ

e-mail: yuliapolyak@mail.ru

В.І. СУХАРЕВИЧ, д. т. н., гол. наук. співроб.,

Санкт-Петербургський науково-дослідний центр екологічної безпеки РАН,

вул. Корпусна, 18, Санкт-Петербург, 197110, РФ

РОЛЬ ЦІАНОБАКТЕРІЙ В ПРОДУКУВАННІ ОДОРЮЧИХ РЕЧОВИН ТА ЇХНІЙ ВПЛИВ НА ОРГАНОЛЕПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ (ОГЛЯД)

В огляді наведено дані щодо синтезу ціанобактеріями одоруючих речовин, таких як геосмін та 2-метилізоборнеол, які надають воді неприємного смаку і запаху. Сторонні запахи і присмаки не є небезпечними для людини, проте їхня поява несприятливо позначається на органолептичних властивостях води, погіршує її якість і призводить до значного здорожчання технологій її очищення. В огляді розглянуто основні властивості одорантів, їхні продуценти, особливості їхнього синтезу та виділення ціанобактеріями, методи вилучення з води.

Ключові слова: одоранти, продуценти, забруднення, смак і запах води, геосмін, 2-метилізоборнеол.

Ціанобактерії (або синьозелені водорості) є широко розповсюдженими фототрофними мікророрганізмами завдяки своїм унікальним властивостям адаптуватись до змін навколоішнього середовища [20, 34, 40]. Вони швидко розмножуються та домінують у фітопланктоні водойм. Масовий розвиток ціанобактерій супроводжується значним погіршенням якості води, тому що більшість із них продукує токсини, які становлять небезпеку для тварин і людини [1, 3, 6]. «Цвітіння» води внаслідок масового розвитку ціанобактерій є серйозною проблемою для багатьох галузей господарства, зокрема таких, як водопостачання, рибальство, рекреаційне використання водойм і туризм.

Негативно впливають на якість природних вод не лише ціанотоксини, але й інші продукти метаболізму ціанобактерій. З ціанобактеріями пов'язана проблема очищення води від продуктів їхнього метаболізму — летких одоруючих речовин, що надають питній воді неприємного смаку і

Ц и т у в а н н я: Поляк Ю.М., Сухаревич В.І. Роль ціанобактерій в продукуванні одоруючих речовин та їхній вплив на органолептичні властивості води (огляд). *Гідробіол. журн.* 2020. Т. 56. № 3. С. 55—68.

«болотно-землистого» запаху. Гідробіонти, які мешкають у такій воді, та- кож набувають неприємного смаку та запаху, що негативно впливає на видобуток та реалізацію ракоподібних і промислових риб (тілапії, лосося, зубатки, окуня, осетра тощо) [25]. Серед продуктів метаболізму ціанобактерій, які мають сильний запах, можна відзначити аміни, меркаптани, диметилдисульфід, геосмін, 2-метилізоборнеол, бета-циклоцитраль, 2,4-гептадіенал та інші легкі речовини [4, 53, 54].

До найпоширеніших одорантів ціанобактерій належать геосмін та 2-метилізоборнеол. Ці сполуки продукують більш ніж 40 видів ціанобактерій, в тому числі представники планктону (pp. *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Planktothrix*, *Pseudanabaena*) та бентосу (pp. *Phormidium*, *Oscillatoria*, *Lyngbya* та ін.) [26, 29, 60].

Геосмін та 2-метилізоборнеол не є токсичними речовинами, але надаючи воді неприємного смаку і запаху, вони істотно погіршують її якість, збільшують вартість обробки та собівартість питної води [64]. У зв'язку з цим, багато європейських країн розглядають можливість введення стандарту естетичних (органолептичних) властивостей питної води [18].

Завдяки широкому розповсюдженню, а часто і домінуванню у водоймах, ціанобактерії можуть стати джерелом глобальних екологічних проблем [12, 50]. До недавнього часу біогенному походженню неприємного смаку і запаху води приділялося мало уваги. Припускали, що основною причиною є джерела технічного походження (металеві та пластикові труби, залишки антисептиків, дезінфектантів тощо). Однак, в останні десятиріччя проводяться інтенсивні дослідження, присвячені мікробіологічному походженню одорантів [46, 11]. Згідно даних багатьох авторів, саме мікроорганізми є основним джерелом забруднення питної води сполуками, які погіршують її органолептичні властивості [67].

За останній час досягнуто значних успіхів у розробці нових, більш точних методів діагностики, моніторингу, виявлення активних продуцентів речовин, що мають неприємний запах [11, 13, 14], визначено основні біосинтетичні і метаболічні шляхи їхнього синтезу [12, 56, 59]. У цьому огляді наведено дані про одоранти ціанобактерій, які мають найбільш важливе соціально-економічне значення — геосмін і 2-метилізоборнеол, про властивості та продуценти одоруючих речовин, особливості їхнього синтезу та виділення, основні способи видалення їх з води.

Біологічні джерела одорантів у воді

Проблема утворення мікробних метаболітів, що мають неприємний запах, та їхнього впливу на якість води набуває все більшої актуальності і привертає увагу дослідників усіх континентів. Негативний вплив цих речовин на колір, смак і запах води особливо неприйнятний для питної води.

Продуцентами одоруючих речовин, окрім ціанобактерій, є й інші прокаріоти, в тому числі актиноміцети, які протягом тривалого часу вважалися основним джерелом речовин з неприємним запахом [62]. Деякі актиноміцети, наприклад, представники pp. *Streptomyces*, *Microbispora*,

Nocardia, *Actinomadura* продукують різні леткі сполуки, в тому числі геосмін і 2-метилізоборнеол. Одоруючі речовини продукують й еукаріоти, а саме: гриби [12], амеби [21] і печіночники [48]. Однак основними продуцентами одорантів у воді, згідно загальноприйнятій думці, є ціанобактерії [49].

В процесі метаболізму ціанобактерії синтезують безліч одоруючих речовин, в тому числі — фурані, сірковмісні сполуки, алкани, алкени, терпеноїди, бензени, спирти, альдегіди, кетони, ефіри [59, 61, 69]. Одоранти, які виділяють ціанобактерії, проникають в навколошне середовище: у воду, атмосферу і ґрунт. Гідрофільні властивості одорантів забезпечують їхню розчинність у воді [12]. Найбільш поширені одоранти ціанобактерій — геосмін та 2-метилізоборнеол, які не тільки знижують якість води, але й негативно впливають на мешканців водних екосистем — риб, крабів, устриць та інші організми [56].

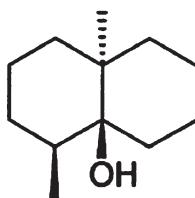
Властивості геосміну та 2-метилізоборнеолу та їхні продуценти

Геосмін (транс-1-10-диметил-транс-9-деканол) та 2-метилізоборнеол (екзо-1,2,7,7-тетраметилбіцикло-[2,2,1]-гептанол-2) є ізомерами нетоксичних напівлетких третичних спиртів, що знаходять у вигляді як (+), так і (-) енантиомерів (рис. 1). Неприємний запах геосміну та 2-метилізоборнеолу пов'язаний, головним чином, з (-) енантиомерами [29].

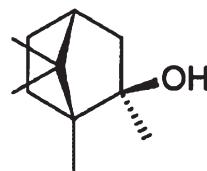
Продуцентами геосміну та 2-метилізоборнеолу є нитчасті ціанобактерії pp. *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Lyngbya*, *Oscillatoria*, *Symploca* та ін. [47, 57, 61]. Як бентосні, так і планктонні ціанобактерії можуть синтезувати одночасно обидва одоранти, або кожний з них окремо, але частіше їхній синтез відбувається окремо (таблиця). Серед бентосних ціанобактерій, які синтезують геосмін, можна відзначити представників pp. *Phormidium*, *Planktothrix*, *Symplocastrum*, *Tychonema*; серед продуцентів 2-метилізоборнеолу — представників pp. *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Porphyrosiphon*.

Багато сполук з різким, неприємним запахом продукує ціанобактерія *Microcystis aeruginosa*, що відома не тільки як широко розповсюджений продуцент ціанотоксинів, але і як продуцент одорантів [51]. Визначити точну кількість видів — продуцентів одоруючих речовин досить складно, тому що під однією назвою і подібною морфологією можуть бути об'єднані різні генотипи, що проявляють або не проявляють цю властивість.

В залежності від локалізації розрізняють позаклітинні і внутрішньоклітинні одоранти ціанобактерій [29]. У свою чергу, внутрішньоклітинні одоранти поділяють на розчинні в цитозолі та зв'язані з мембраними



Геосмін



2-метилізоборнеол

Рис. 1. Структура одорантів ціанобактерій

**Планктонні та бентосні ціанобактерії — продуценти геосміну і
2-метилізоборнеолу [29]**

Ціанобактерії	Одоранти	
	геосмін	2-метилізоборнеол
Бентосні види		
<i>Oscillatoria curviceps</i>	—	+
<i>Oscillatoria variabilis</i>	—	+
<i>Oscillatoria tenuis</i>	—	+
<i>Lyngbya aestuarii</i>	—	+
<i>Phormidium allorgei</i>	+	—
<i>Phormidium amoenum</i>	+	—
<i>Phormidium breve</i>	+	+
<i>Phormidium chalybeum</i>	—	+
<i>Phormidium cortianum</i>	+	—
<i>Phormidium favosum</i>	—	+
<i>Phormidium simplicissimum</i>	+	—
<i>Phormidium tenue</i>	—	+
<i>Phormidium uncinatum</i>	+	—
<i>Phormidium viscosum</i>	+	—
<i>Planktothrix prolifica</i>	+	—
<i>Porphyrosiphon martensianus</i>	—	+
<i>Symplocastrum muelleri</i>	+	—
<i>Tychonema bornetii</i>	+	—
<i>Tychonema granulatum</i>	+	+
Планктонні види		
<i>Anabaena circinalis</i>	+	—
<i>Anabaena crassa</i>	+	—
<i>Anabaena lemmermannii</i>	+	—
<i>Anabaena macrospora</i>	+	—
<i>Anabaena solitaria</i>	+	—
<i>Anabaena viguieri</i>	+	—
<i>Aphanizomenon gracile</i>	+	—
<i>Planktothrix agardhii</i>	+	+
<i>Planktothrix cryptovaginata</i>	—	+

Продовження табл.

Ціанобактерії	Одоранти	
	геосмін	2-метилізоборнеол
<i>Planktothrix perornata</i>	—	+
<i>Pseudanabaena catenata</i>	+	+
<i>Pseudanabaena limnetica</i>	—	+
<i>Symploca muscorum</i>	+	—

білками. Останні можуть переходити в розчинну форму, що викликає певні труднощі при аналізі, в тому числі необхідність використання різних методів дослідження [2]. Так, фракція геосміну, розчинна в цитозолі, легко екстрагується, в той час як для екстракції одорантів, які зв'язані із мембраними білками, необхідні полярні розчинники. При цьому результати аналізу часто є заниженими [55].

Крім труднощів, пов'язаних з екстракцією одорантів, виникають проблеми, спричинені помилковою ідентифікацією ціанобактерій. У зв'язку з активним використанням в останні роки методів молекулярної діагностики таксономічна приналежність ціанобактерій постійно зазнає ревізії [30].

Вивчення процесів синтезу ціанобактеріями одоруючих речовин ускладнюється ще й тим, що інтенсивність накопичення внутрішньоклітинних та позаклітинних одорантів коливається залежно від стадії розвитку продуцента та умов навколишнього середовища [31, 66]. Крім того, незважаючи на те, що синтез одорантів відбувається як у верхніх, так і в придонних шарах водойм, інформація про перебіг даного процесу в анаеробних умовах досить обмежена [29].

Необхідно зазначити, що одоранти ціанобактерій мають дуже низький поріг виявлення. Запах геосміну відчувається при концентрації 0,001—0,020 мкг/дм³, запах 2-метилізоборнеолу — при 0,002—0,400 мкг/дм³ [2, 9]. У зв'язку з цим, санітарні норми для питної води регламентовані щодо запаху, а не за концентрацією одоруючих речовин [8]. Даний підхід ґрунтуюється на відсутності у одорантів токсичних властивостей та їхній низькій концентрації у воді.

Синтез та виділення одорантів ціанобактеріями

Синтез геосміну та 2-метилізоборнеолу відбувається одним ізопреноїдним біохімічним шляхом [52, 55]. Відмінності спостерігаються лише на останніх стадіях синтезу одорантів. Для синтезу геосміну необхідний фермент геосмін-синтетаза, що каталізує перетворення універсального попередника, тоді як для синтезу 2-метилізоборнеолу потрібно два ферменти — 2-метилізоборнеол-синтетаза і геранілдифосфат-2-метилтрансфераза. Процес синтезу 2-метилізоборнеолу, порівняно з геосміном, вив-

чений менше [55]. Продуцентами 2-метилізоборнеолу, в основному, є бентосні ціанобактерії.

Більша частина одоруючих речовин потрапляє у воду після відмірання та лізісу клітин. Накопичення одорантів у воді носить епізодичний характер, і часто передбачити появу запаху неможливо навіть у водоймах, де «цвітіння» відбувається регулярно [2].

Далеко не завжди вдається виявити зв'язок між інтенсивністю запаху та інтенсивністю «цвітіння». Наприклад, максимальне накопичення геосміну в оз. Онтаріо (до 200 нг/дм³) протягом багатьох років не співпадало у часі з масовим розвитком *Anabaena lemmertmannii*, незважаючи на що саме ці ціанобактерії розглядалися як єдине можливе джерело неприємного запаху води в озері [55]. Синтез і накопичення у воді одоруючих речовин залежить від багатьох чинників (фізичних, гідрологічних, кліматичних та ін.), взаємозв'язок між якими може мати складний характер. Розуміння даного феномену ускладнено, зокрема, через труднощі виділення і підтримки чистих культур ціанобактерій [31].

Небагато відомо і про роль одорантів в екології та життєдіяльності їхніх продуцентів. Однією з функцій геосміну, на думку низки авторів, є захист клітин ціанобактерій від пошкоджень [29]. Синтез геосміну та 2-метилізоборнеолу може бути проявом алелопатії, що дозволяє ціанобактеріям краще пристосуватись до нових умов навколошнього середовища [38]. Геосмін і 2-метилізоборнеол розглядають і як сигнальні молекули, однак дані про їхню наявність у воді не дають можливості зробити висновок про видовий склад ціанобактерій [53]. Синтез одоруючих речовин здійснюється як ціанобактеріями, що утворюють токсини, так і видами, які не є продуцентами токсинів, що також не дозволяє розглядати одоранти в якості показника того чи іншого складу угрупування ціанобактерій.

Геосмін та 2-метилізоборнеол стійкі до хімічної та біологічної деградації, тому їхня концентрація у водоймах зростає до кінця сезонного відмирання ціанобактерій та виділення одорантів у воду (кінець літа й осінь). Крім того, значна частина одорантів знаходиться в клітинах у зв'язаному стані [2]. Про біодеградацію 2-метилізоборнеолу відомо менше, ніж про біодеградацію геосміну. Показано, що геосмін, порівняно з 2-метилізоборнеолом, розкладається швидше, при цьому біодеградація геосміну уповільнюється в насиченні киснем прісній воді [19].

Фактори, які впливають на синтез одорантів ціанобактеріями

Ціанобактерії відрізняються унікальною здатністю адаптуватись до умов навколошнього середовища, при цьому різні чинники можуть мати значний вплив на їхній метаболізм. Це має свій прояв і при синтезі ціанобактеріями одоруючих речовин [58].

Синтез одорантів у значній мірі залежить від освітлення. Його оптимальна для розвитку ціанобактерій інтенсивність ($\approx 3,15 \text{ Вт}/\text{м}^2$) менша, ніж для більшості зелених водоростей. Однак ціанобактерії можуть активно розвиватися і при дуже високій інтенсивності освітлення. Так,

інтенсивне освітлення і неоптимальна для росту температура сприяють утворенню підвищеної кількості геосміну культурою *Anabaena* sp. [45]. В то же час, для *Planktothrix* sp. виявлена негативна кореляція між інтенсивністю освітлення і концентрацією 2-метилізоборнеолу [27]. Деякі ціанобактерії за наявності джерела вуглеводів протягом тривалого часу можуть функціонувати в абсолютній темряві [31].

За даними низких авторів, світло є основним чинником, від якого залежить синтез геосміну та 2-метилізоборнеолу та їхнє співвідношення. Найбільший вплив світло має на синтез 2-метилізоборнеолу [32, 63].

Крім того, синтез одоруючих речовин залежить від температури навколошнього середовища. Із збільшенням температури до 35 °C підвищується синтез 2-метилізоборнеолу культурою *Dolichospermum spiroides* [65]. Спільну дію температури (18 ° та 25 °C) і світла (10 та 100 ммоль/м²·c) на синтез геосміну представниками планктону — *Anabaena circinalis* і бентосу — *Phormidium amoenum* та *Phormidium* sp., вивчав Лі з співавторами [32]. Поєднання високої температури та інтенсивності освітлення виявилось сприятливим для росту ціанобактерій і синтезу одорантів. Однак найбільша продуктивність бентосних ціанобактерій щодо одорантів була досягнута за температури 18°C. Для розуміння причин виявлених суперечностей необхідні подальші дослідження в цьому напрямку.

Мало відомо і про вплив біогенних сполук азоту та фосфору, які забруднюють більшість водойм, на синтез одоруючих речовин й експресію генів, що відповідають за синтез одорантів. Встановлено, що поява непримінного смаку і запаху води більш помітна за надлишку поживних речовин в умовах евтрофікації водних об'єктів [39, 66]. Ціанобактерії виділяють одоруючі сполуки у воду евтрофованіх водойм за наявності різних джерел азоту [70]. При вивченні дії на цей процес різних сполук (NaNO₃, NaNO₂, NH₄Cl, сечовини, серіну, аргініну) на прикладі *Microcystis aeruginosa* показано, що інгібування росту ціанобактерій супроводжується виділенням фуранів, сульфосполук, терпеноїдів, бенzenів, вуглеводів, альдегідів [70].

За підвищеної концентрації амонійного азоту синтез геосміну та 2-метилізоборнеолу посилюється [41]. В той же час, загальна кількість продукованих одорантів значно зростає за низького вмісту азоту в середовищі й, особливо, за його відсутності [70]. Концентрація геосміну збільшується при використанні ціанобактеріями молекулярного азоту. У безазотовому середовищі експресія генів, які беруть участь в синтезі посередників одорантів (генів піруваткінази, яблучної кислоти, фосфотрансферази — для терпеноїдів, гену аспартат-амінотрансферази — для бенzenів та сульфатів), зростає у 2 рази порівняно з середовищем, яке містить ті чи інші джерела азоту [70].

Аналогічний вплив на накопичення у воді одорантів можуть спричинити різні джерела фосфору (K₂HPO₄, Na₄P₂O₇, (NaPO₃)₆, тощо). Надходження сполук фосфору у водойми призводить до масового розмноження ціанобактерій [10], в той же час, при нестачі чи відсутності фосфору істотно посилюється виділення геосміну, 2-метилізоборнеолу, бенzenів,



Рис. 2. Способи вилучення одорантів ціанобактерій з води

спиртів, альдегідів та ефірів ціанобактерією *Microcystis aeruginosa* [61]. Нестача фосфору може інгібувати утворення одорантів ціанобактерією *p. Anabaena* [38].

Багатогранну дію на ціанобактерії мають метали. Концентрація геосміну у воді зростає при нестачі заліза [28], але знижується під впливом міді [45]. Зниження кількості геосміну при підвищенні концентрації міді ($>7 \text{ } \mu\text{g Cu}^{2+}/\text{dm}^3$) автори пояснюють її пригнічуючим впливом на ріст ціанобактерії *Anabaena* sp. В то ж час, дослідженнями інших авторів показано, що синтез одоранта бензотіазолу ціанобактерією *Oscillatoria agar-dhii* за наявності міді багаторазово посилюється [4]. Збільшення інтенсивності неприємних запахів, пов'язаних з метаболітами *Oscillatoria agar-dhii*, спостерігалось також за дії нікелю та цинку [42].

Інгібування росту ціанобактерій під дією органічних забруднювальних речовин, таких як азольні сполуки (1,2,4-триазол; 2-метил-3-ізотиазоліон), супроводжується інтенсивним виділенням у середовище одоруючих речовин [5]. Інтенсивність неприємного запаху зростає із збільшенням концентрації азольних сполук, незважаючи на зниження біомаси ціанобактерій. Питання про те, чи є одоранти індуцильними або конститутивними сполуками, поки залишається відкритим, його рішення вимагає подальшого вивчення дії стресових чинників на процеси метаболізму ціанобактерій [28].

Основні способи вилучення одорантів з води

В даний час розроблено різні технології вилучення одорантів з води [33, 35, 37, 44]. До числа основних методів належить адсорбція гранульованим або порошкоподібним активованим вугіллям, окислювальні про-

цеси і біологічна обробка [7,15]. Узагальнена схема відомих способів ви-лучення одорантів ціанобактерій з води представлена на рисунку 2.

Ефективність технологій очищення води від одорантів різна і вима-гає подальшого вдосконалення. Це стосується усіх методів очищення, зокрема, й найбільш поширеного адсорбційного методу, для якого вико-ристовують активоване вугілля різних типів (порошкоподібне або грану-льоване). На даний час адсорбційний метод вважається найкращим як за швидкістю видалення одорантів, так і за простотою, доступністю і порів-няно низькою вартістю [7, 16, 36]. При цьому деякі автори відзначають, що геосмін адсорбується швидше, ніж 2-метилізоборнеол [68]. У тому ви-падку, коли застосування одного методу не дає бажаного результату, до-датково використовують фільтрацію, наприклад піщані та вугільні фільт-ри. Останнім часом все ширшого застосування набувають мембрани сис-теми [17, 43].

Крім того, активно проводяться дослідження процесів біодеградації одорантів ціанобактерій. Наприклад, для видалення геосміну й 2-метил-ізоборнеолу з води можуть бути використані піщані фільтри з мікроор-ганізмами-біодеструкторами [22]. На сьогодні виділені бактерії *Pseudo-
monas* і *Sphingomonas*, які є симбіонтами ціанобактерій і можуть мати ве-лике значення для біодеградації одорантів [32]. Три ГР⁻ бактерії здатні здійснювати спільну біодеградацію одорантів [23]. За відсутності хоча б одного з ізолятів процес біодеградації не відбувається. З піщаного фільт-ру було виділено бактерію *Sphingopyxis* sp., яка активно розкладає геосмін [24]. Подібні бактерії утворюють з ціанобактеріями симбіотичні асоціа-ції. Автори вважають, що виділена культура відіграє важливу роль в про-цесах біодеградації геосміну та 2-метилізоборнеолу.

Слід зазначити, що біологічні методи очищення питної води мають суттєві обмеження, які визначаються, насамперед, безпекою для людини [7].

Висновки

На даний час значна увага приділяється групі сполук — продуктів ме-таболізму ціанобактерій, які мають важливе соціально-економічне зна-чення. До них належать ціанотоксини і одоранти. Одоруючі речовини ціанобактерій, на відміну від ціанотоксинів, не чинять токсичної дії на людину та інші організми, але істотно впливають на якість питної води, надаючи їй неприємного смаку і «болотно-земляного» запаху. Основні проблеми, пов'язані із запахом і смаком води, виникають при синтезі ціанобактеріями енантиомерів третинних спиртів — геосміну та 2-ме-тилізоборнеолу. Продуcentами геосміну та 2-метилізоборнеолу, в основ-ному, є нитчасті ціанобактерії, такі як *Oscillatoria agardhii*, *Aphanizomenon gracile*, *Anabaena lemmertmannii* та ін.

Видалення одорантів з питної води є складним завданням. Рівень їхнього вмісту у воді може досягати мікрограмів на літр, у той час як поріг чутливості цих сполук становить від 1 до 20 нг/дм³. Одоранти не розклада-ються при звичайних процесах очищення води, крім того, мінливі чинни-

ки середовища значно впливають на їхній безперервний синтез, що призводить до неперебачуваних наслідків. Значно впливає на активний розвиток ціанобактерій — продуцентів одоруючих речовин, евтрофікація водойм. Масовий розвиток ціанобактерій і накопичення продуктів їхнього метаболізму погіршує органолептичні властивості води і призводить до помітного здорожчання технологій, що використовуються для її очищення.

Серед найважливіших наукових і практичних завдань, які потребують вирішення, слід зазначити просторовий і часовий аналіз розподілу внутрішньоклітинних та розчинених у воді одорантів; виявлення основних фізіологічних і біохімічних особливостей метаболізму ціанобактерій, які вказують на види-продуценти одоруючих речовин; вивчення процесів регуляції синтезу одорантів на молекулярному рівні. До цього часу не визначено фізіологічну та екологічну роль одорантів, а також механізми, що регулюють їхнє виділення у середовище.

Глобальне поширення ціанобактерій, їхнє домінування в різномінних водоймах та кліматичних умовах, постійне збільшення антропогенного навантаження на водні джерела привели до того, що проблема якості води, пов'язана з її органолептичними властивостями, з кожним роком стає все більш актуальною. На багато з поставлених питань поки немає відповіді, а значить, необхідні подальші дослідження, які дозволяють створити нові, більш ефективні методи видалення синтезованих ціанобактеріями одоруючих речовин та вирішити проблему погіршення органолептичних властивостей питної води.

Список використаної літератури

1. Белых О.И., Гладких А.С., Сороковикова Е.Г. и др. Микроцистин-продуцирующие цианобактерии в водоемах России, Беларуси и Украины. Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21, № 4. С. 363—378.
2. Бутакова Е.А. Особенности одорирующих веществ (геосмина и 2-метилизо-борнеола) как вторичных метаболитов цианобактерий. Физиология растений. 2013. Т. 60, №4. С. 537—540.
3. Волошко Л.Н. Токсины и другие биологически активные вещества, синтезируемые цианобактериями в водоемах Ленинградской обл. Астрахан. вестн. экол. образования. 2016, № 1 (35). С. 28—35.
4. Поляк Ю.М., Зайцева Т.Б., Петрова В.Н., Медведева Н.Г. Развитие массовых видов цианобактерий в условиях загрязнения тяжелыми металлами. Гидробиол. журн. 2011. Т. 47, № 1. С. 84—101.
5. Поляк Ю.М. Азольные соединения как фактор воздействия на массовые виды цианобактерий. Вода: химия и экология. 2015. №. 12. С. 10—19.
6. Поляк Ю.М., Сухаревич В.И. Токсигенные цианобактерии: распространение, регуляция синтеза токсинов, способы их деструкции. Там же. 2017. № 11—12. С. 125—139.
7. Сазыкина М.А., Сазыкин И.С., Гильдебрант А.В. Одоранты цианобактерий и технологии их удаления. Валеология. 2016. № 4. С. 13—19.
8. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав России, 2002. 103 с.
9. Страхова Н.М., Кудрякова З.Н., Пирогов Н.О., Куцева Н.К. Определение органических соединений, придающих запах воде, методом газовой хроматографии с

- масс-селективным детектированием. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2006. Т. 72. С. 3—7.
10. Финогенова Т.В., Моргунов И.Г., Лауринович К.С., Мельников В.А. Загрязнение полифосфатами как причина массового размножения цианобактерий в водоемах. *Вода: химия и экология.* 2009. № 3. С. 30—35.
11. Abbaszadegan M., Yi M., Alum A. Stimulation of 2-methylisoborneol (MIB) production by actinomycetes after cyclic chlorination in drinking water distribution systems. *J. Environ. Sci. Heal. A.* 2015. Vol. 50, N 4. P. 365—371.
12. Achyuthan K.E., Harper J.C., Manginell R.P., Moorman M.W. Volatile metabolites emission by *in vivo* microalgae — an overlooked opportunity. *Metabolites.* 2017. Vol. 7 (3). Article number: 39;
13. Ayoub G.M., Malaeb L. Impact of intermittent water supply on water quality in Lebanon. *Intern. J. Environ. Pollut.* 2006. Vol. 26, N 4. P. 379—397.
14. Bitton G. *Microbiology of drinking water production and distribution.* Wiley-Blackwell, 2014. 312 p.
15. Bruce D., Westerhoff P., Brawley-Chesworth A. Removal of 2-methylisoborneol and geosmin in surface water treatment plants in Arizona. *J. of Water Supply.* 2002. Vol. 51. P. 183—197.
16. Chong S., Lee H., An K.-G. Predicting taste and odor compounds in a shallow reservoir using a three-dimensional hydrodynamic ecological model. *Water.* 2018. Vol. 10 (10). Article number: 1396;
17. Cook D., Newcombe G. Can we predict the removal of MIB and geosmin with PAC by using water quality parameters? *Water Sci. Technol. Water Supply.* 2004. Vol. 4. P. 221—226.
18. Dietrich A.M., Burlingame G.A. Critical review and rethinking of USEPA secondary standards for maintaining organoleptic quality of drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 2015. Vol. 49, N 2. P. 708—720.
19. Durrer M., Zimmermann U., Jüttner F. Dissolved and particle bound geosmin in a mesotrophic lake (Lake Zürich): spatial and seasonal distribution and the effect of grazers. *Water Res.* 1999. Vol. 33. P. 3628—3636.
20. Glibert P.M., Burford M.A. Globally changing nutrient loads and harmful algal blooms: Recent advances, new paradigms, and continuing challenges. *Oceanography.* 2017. Vol. 30. P. 58—69.
21. Hayes S.J., Hayes K.P., Robinson B.S. Geosmin as an odorous metabolite in cultures of a free-living amoeba, *Vannella* species (*Gymnamoebia*, *Vannellidae*). *J. Protozool.* 1991. Vol. 38. P. 44—47.
22. Ho L., Hoefel D., Bock F. et al. Biodegradation rates of 2-methylisoborneol (MIB) and geosmin through sand filters and in bioreactors. *Chemosphere.* 2007. Vol. 66. P. 2210—2218.
23. Hoefel D., Ho L., Aunkofer W. et al. Cooperative biodegradation of geosmin by a consortium comprising three gram-negative bacteria isolated from the biofilm of a sand filter column. *Lett. Appl. Microbiol.* 2006. Vol. 43. P. 417—423.
24. Hoefel D., Ho L., Monis P.T. et al. Biodegradation of geosmin by a novel Gram negative bacterium; isolation, phylogenetic characterization and degradation rate determination. *Water Res.* 2009. Vol. 43, N 11. P. 2927—2935.
25. Huang I-S., Zimba P.V. Cyanobacterial bioactive metabolites. A review of their chemistry and biology. *Harmful Algae.* 2019. Vol. 83. P. 42—94.
26. Izaguirre G., Taylor, W.D. A guide to geosmin- and MIB-producing cyanobacteria in the United States. *Water Science and Technol.* 2004. Vol. 49 (9). P. 19—24.
27. Jia Z., Su M., Liu T. et al. Light as a possible regulator of MIB-producing *Planktothrix* in source water reservoir, mechanism and *in-situ* verification. *Harmful Algae.* 2019. Vol. 88. P. 101—658.
28. Jüttner F. Physiology and biochemistry of odorous compounds from freshwater cyanobacteria and algae. *Water Science and Technol.* 1995. Vol. 31(11). P. 69—78.

29. Jüttner F., Watson S.B. Minireview: Biochemical and ecological control of geosmin and 2-Methylisoborneol in source waters. *Appl. Environ. Microbiol.* 2007. Vol. 73. P. 4395—4406.
30. Komarek J., Kastovsky J., Mares J., Johansen J.R. Taxonomic classification of cyanoprokaryotes (cyanobacterial genera) using a polyphasic approach. *Preslia*. 2014. Vol. 86. P. 295—335.
31. Lee J., Rai P.K., Jeon Y.J. et al. The role of algae and cyanobacteria in the production and release of odorants in water. *Environ. Pollut.* 2017. Vol. 227. P. 252—262.
32. Li Z., Hobson P., An W. et al. Earthy odor compounds production and loss in three cyanobacterial cultures. *Water Res.* 2012. Vol. 46. P. 5165—5173.
33. Liang C.Z., Wang D.S., Ge X.P. et al. Comparative study on the removal technologies of 2-methylisoborneol (MIB) in drinking water. *J. Environ. Sci. China*. 2006. Vol. 18. P. 47—51.
34. Lopes V.R., Vasconcelos V.M. Planktonic and benthic cyanobacteria of European brackish waters: a perspective on estuaries and brackish seas. *Eur. J. Phycol.* 2011. Vol. 46, N 3. P. 292—304.
35. McGuire M.J., Gaston J.M. Overview of the technology for controlling off-flavours in drinking water. *Water Sci. Technol.* 1988. Vol. 20. P. 215—228.
36. Ng C., Losso J.N., Marshall W.E., Rao R.M. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin water system. *Bioresour. Technol.* 2002. Vol. 85. P. 131—135.
37. Oestman E., Schweitzer L., Tomboulian P. et al. Effects of chlorine and chloramines on earthy and musty odors in drinking water. *Water Sci. Technol.* 2004. Vol. 49. P. 153—159.
38. Oh H.S., Lee C.S., Srivastava A. et al. Effects of environmental factors on cyanobacterial production of odorous compounds: geosmin and 2-methylisoborneol. *J. Microbiol. Biotechnol.* 2017. Vol. 27, N 7. P. 1316—1323.
39. Olsen B.K., Chislock M.F., Wilson A.E. Eutrophication mediates a common off-flavor compound, 2-methylisoborneol, in a drinking water reservoir. *Water Res.* 2016. Vol. 92. P. 228—234.
40. Paerl H.W., Otten T.G., Kudela R. Mitigating the expansion of harmful algal blooms across the freshwater-to-marine continuum. *Environ. Sci. Technol.* 2018. Vol. 52. P. 5519—5529.
41. Perkins R.G., Slavin E.I., Andrade T.M.C. et al. Managing taste and odour metabolite production in drinking water reservoirs: The importance of ammonium as a key nutrient trigger. *Environ. Management*. 2019. Vol. 244. P. 276—284.
42. Poliak Yu.M., Zaytseva T.B., Petrova V.N., Medvedeva N.G. Development of mass cyanobacteria species under heavy metals pollution. *Hydrobiol. J.* 2011. Vol. 47, N 3. P. 75—90.
43. Reiss C.R., Robert C., Owen C., Taylor J.S. Control of MIB, geosmin and TON by membrane systems. *J. Water Supply Res. Technol. Aquat.* 2006. Vol. 55. P. 95—108.
44. Rosenfeldt E.J., Melcher B., Linden K.G. UV and UV/H₂O₂ treatment of methylisoborneol (MIB) and geosmin in water. *J. Water Supply Res. Technol. Aquat.* 2005. Vol. 54. P. 423—434.
45. Saadoun I., Schrader K.K., Blevins W.T. Environmental and nutritional factors affecting geosmin synthesis by *Anabaena* sp. *Water Res.* 2001. 35, N 5. P. 1209—1218.
46. Skjervik I., Lund V., Ormerod K., Herikstad H. Volatile organic compounds in natural biofilm in polyethylene pipes supplied with lake water and treated water from the distribution network. *Water Res.* 2005. Vol. 39, N 17. P. 4133—4141.
47. Smith J.L., Boyer G.L., Zimba P.V. A review of cyanobacterial odorous and bioactive metabolites: impacts and management alternatives in aquaculture. *Aquaculture*. 2008. Vol. 280. P. 5—20.

48. Sporle J., Becker H., Allen N.S., Gupta M.P. Occurrence of geosmin and other terpenoids in an axenic culture of the liverwort *Symphyogyna bringniartii*. *Z. Naturforsch.* 1991. Vol. 46C. P. 183—188.
49. Su M., Yu J., Zhang J. et al. MIB-producing cyanobacteria (*Planktothrix* sp.) in a drinking water reservoir: distribution and odor producing potential. *Water Res.* 2015. Vol. 68. P. 444—453.
50. Svirčev Z., Lalić D., Savić G.B. et al. Global geographical and historical overview of cyanotoxin distribution and cyanobacterial poisonings. *Archives of Toxicology.* 2019. Vol. 93, N 9. P. 2429—2481.
51. Walsh K., Jones G.J. Dunstan R.H. Effect of high irradiance and iron on volatile odor compounds in the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Phytochemistry.* 1998. Vol. 49. P. 1227—1239.
52. Wang Z., Song G., Li Y. et al. The diversity, origin, and evolutionary analysis of geosmin synthase gene in cyanobacteria. *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 689. P. 789—796.
53. Watson S.B. Cyanobacterial and eukaryotic algal odour compounds: signals or by-products? A review of their biological activity. *Phycologia.* 2003. Vol. 42, N 4. P. 332—350.
54. Watson S.B. Aquatic taste and odor: a primary signal of drinking-water integrity. *J. Toxicol. Environ. Health. Part A.* 2004. Vol. 67, N 20—22. P. 1779—1795.
55. Watson S.B., Charlton M., Rao Y.R. et al. Off flavors in large water bodies: physics, chemistry and biology in synchrony. *Water Sci. Technol.* 2007. Vol. 55, N 5. P. 18.
56. Watson S.B., Monis P., Baker P., Giglio S. Biochemistry and genetics of taste- and odor-producing cyanobacteria. *Harmful Algae.* 2016. Vol. 54. P. 112—127.
57. Wu J.T., Juttner F. Differential partitioning of geosmin and 2-methylisoborneol between cellular constituents in *Oscillatoria tenuis*. *Arch. Microbiol.* 1988. Vol. 150. P. 580—583.
58. Wu J.T., Juttner F. Effect of environmental factors on geosmin production by *Fischerella muscicola*. *Water Sci. Technol.* 1988. Vol. 20. P. 143—148.
59. Xu Q., Yang L., Yang W. et al. Volatile organic compounds released from *Microcystis flos-aquae* under nitrogen sources and their toxic effects on *Chlorella vulgaris*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2017. Vol. 135. P. 191—200.
60. Xuwei D., Min Q., Ren R. et al. The relationships between odors and environmental factors at bloom and non-bloom area in Lake Taihu, China. *Chemosphere.* 2019. Vol. 218. P. 569—576.
61. Ye C., Yang Y., Xu Q. et al. Volatile organic compound emissions from *Microcystis aeruginosa* under different phosphorus sources and concentrations. *Phycol. Res.* 2018. Vol. 66. P. 15—22.
62. Zaitlin B., Watson S.B. Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: myths, tenets and truths. *Water Res.* 2006. Vol. 40, N 9. P. 1741—1753.
63. Zhang T., Li L., Song L., Chen W. Effects of temperature and light on the growth and geosmin production of *Lyngbya kuetzingii* (Cyanophyta). *J. Appl. Phycol.* 2009. Vol. 21. P. 279—285.
64. Zhang X.J., Chen C., Ding J.Q. et al. The 2007 water crisis in Wuxi, China: analysis of the origin. *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 182. P. 130—135.
65. Zhang J., Li L., Qiu L. et al. Effects of climate change on 2-methylisoborneol production in two cyanobacterial species. *Water.* 2017. Vol. 9:859; doi:10.3390/w9110859.
66. Zhang R., Qi F., Liu C. et al. Cyanobacteria derived taste and odor characteristics in various lakes in China: Songhua Lake, Chaohu Lake and Taihu Lake. *Ecotox. Environ. Saf.* 2019. Vol. 181. P. 499—507.
67. Zhou X., Zhang K., Zhang T. et al. An ignored and potential source of taste and odor (T&O) issues biofilms in drinking water distribution system (DWDS). *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2017. Vol. 101. P. 3537—3550.

68. Zoschke K., Engel C., Bornick H., Worch E. Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol onto powdered activated carbon at non-equilibrium conditions: influence of NOM and process modeling. *Water Res.* 2011. Vol. 45. P. 4544–4550.
69. Zuo Z., Zhu Y., Bai Y., Wang Y. Acetic acid-induced programmed cell death and release of volatile organic compounds in *Chlamydomonas reinhardtii*. *Plant Physiol. Biochem.* 2012. Vol. 51. P. 175–184.
70. Zuo Z., Yang L., Chen S. et al. Effects of nitrogen nutrients on the volatile organic compound emissions from *Microcystis aeruginosa*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018. Vol. 161. P. 214–220.

Надійшла 25.05.2020

Yu.M. Polyak, PhD (Engin.), Senior Scientist,
Saint-Petersburg Scientific-Research Centre for Ecological
Safety Russian Academy of Sciences,

18 Korpusna St., Saint-Petersburg, 197110, RF

V.I. Sukharevich, Dr. Sci. (Engin.), Leading Researcher
Saint-Petersburg Scientific-Research Centre for Ecological

Safety Russian Academy of Sciences,

18 Korpusna St., Saint-Petersburg, 197110, RF

THE ROLE OF CYANOBACTERIA IN THE PRODUCTION OF GIFTING
SUBSTANCES AND THEIR INFLUENCE ON THE ORGANOLEPTIC PROPERTIES
OF WATER

This review provides data on the production of odor compounds by cyanobacteria, such as geosmin and 2-methylisoborneol, which cause taste and odor events. Off-odors and tastes are not dangerous to humans, but their appearance adversely affects the organoleptic properties of water, deteriorates its quality and leads to a significant increase in the cost of water purification technologies. The review provides an overview of the main properties of odor compounds, their producers, the features of their production and release by cyanobacteria, methods of removal from water.

Keywords: *odor compounds, producers, pollution, taste and smell of water, geosmin, 2-methylisoborneol.*