



Володимир Володимирович БАБІЄНКО, академік НАН ВО України, доктор медичних наук, професор, завідувач кафедри гігієни, медичної екології та громадського здоров'я Одеського національного медичного університету. Заслужений діяч науки і техніки України. Лікар вищої кваліфікаційної категорії, фахівець у галузі профілактичної медицини. Автор понад 422 наукових публікацій, монографій, співавтор підручника для вищих учбових закладів.



Андрій Вікторович МОКІЄНКО, доктор медичних наук, старший науковий співробітник, доцент кафедри громадського здоров'я та фізичного виховання НУ «Острозька академія». Автор і співавтор понад 900 наукових праць, у тому числі 28 монографій, 9 фрагментів монографій, підручника (у двох томах), 5 навчальних, 3 учбових посібників, 2 курсів лекцій, присвячених основним питанням якості питних та мінеральних вод, знезараження води, охорони та використання природних лікувальних ресурсів, профілактики лікарняних інфекцій.



Олександр Анатолійович ГРУЗЕВСЬКИЙ, доктор медичних наук, професор кафедри загальної та клінічної епідеміології та біобезпеки з курсом мікробіології та вірусології Одеського національного медичного університету. Лікар – бактеріолог, фахівець в галузі загальної бактеріології, мікобактеріозів, внутрішньоклітинних інфекцій та формування й функціонування мікробіоценозів організму людини. Автор понад 150 публікацій, в тому числі 1 патенту, 1 монографії.



Олег Віталійович ГОРОШКОВ, кандидат медичних наук, доцент кафедри гігієни, медичної екології та громадського здоров'я Одеського національного медичного університету. Автор понад 30 наукових публікацій, як самостійних, так і у співавторстві.

В.В. БАБІЄНКО
А.В. МОКІЄНКО
О.А. ГРУЗЕВСЬКИЙ
О.В. ГОРОШКОВ

ЦІАНОБАКТЕРІЇ ТА ЦІАНОТОКСИНИ

Одеса
2026

В. В. БАБІЄНКО, А. В. МОКІЄНКО,
О. А. ГРУЗЕВСЬКИЙ, О. В. ГОРОШКОВ

ЦІАНОБАКТЕРІЇ ТА ЦІАНОТОКСИНИ

МОНОГРАФІЯ

Одеса
2026

УДК 582.232:615.9

Б125

*Рекомендовано до друку Вченою радою
Одеського національного медичного університету
Міністерства охорони здоров'я України
(протокол № 12 від 29 червня 2026 року)*

Рецензенти:

Сергета І. В. - директор навчально-наукового Інституту громадського здоров'я, біології, контролю та профілактики хвороб, доктор медичних наук, професор кафедри загальної гігієни та екології Вінницького національного медичного університету ім. М.І. Пирогова;

Лотоцька О. В. - завідувачка кафедри загальної гігієни та екології Тернопільського національного медичного університету імені І.Я. Горбачевського МОЗ України. доктор медичних наук, професорка.

**В.В. Бабієнко, А.В. Мокієнко,
О.А. Грузевський, О.В. Горошков.**

Б125 Ціанобактерії та ціанотоксини : монографія / В.В. Бабієнко, А.В. Мокієнко, О.А. Грузевський, О.В. Горошков – Одеса : Прес-кур'єр, 2026. - 260 с.
ISBN 978-617-7797-74-5

У монографії представлено конспективну характеристику ціанобактерій, небезпечних біологічних контамінантів поверхневих водоемів, та ціанотоксинів, які вони продукують, у контексті впливу азоту та фосфору як лімітуючих нутрієнтів. Детально розглянуто сучасний стан проблеми в умовах мінливого середовища та складного зв'язку евтрофікації та зміни клімату. Надано певні відомості щодо бази даних вторинних метаболітів ціанобактерій (ціанотоксинів). Виконано порівняльну оцінку ефективності альгіцидів на фітопланктон. Обґрунтовано необхідність детального вивчення даної проблеми в Україні.

Монографія розрахована на мікробіологів, гідробіологів, альгологів, гігієністів, викладачів та здобувачів вищої освіти ВНЗ.

УДК 613:616.31

ISBN 978-617-7797-74-5

© В.В. Бабієнко, А.В. Мокієнко,
О.А. Грузевський, О.В. Горошков, 2026

ЗМІСТ

<i>ПЕРЕДМОВА</i>	13
------------------------	----

РОЗДІЛ 1

ЦІАНОБАКТЕРІЇ ТА ЦІАНОТОКСИНИ: ВПЛИВ АЗОТУ ТА ФОСФОРУ.

<i>В.В. Бабієнко, А.В. Мокієнко, О.В. Горошков</i>	17
1.1 <i>Характеристики озер</i>	20
1.2 <i>Загальний біооб'єм ціанобактерій</i>	21
1.3 <i>Розподіл таксонів ціанобактерій</i>	22
1.4 <i>Ціанотоксини</i>	24

РОЗДІЛ 2

ЦІАНОБАКТЕРІЇ ТА ЦІАНОТОКСИНИ В УМОВАХ МІНЛИВОГО СЕРЕДОВИЩА: КОНЦЕПЦІЇ, СУПЕРЕЧКИ, ВИКЛИКИ.

<i>В.В. Бабієнко, А.В. Мокієнко, О.В. Горошков</i>	39
2.1 <i>У якому типі водойм зміна клімату сприятиме цвітінню?</i>	42
2.1.1 <i>Вплив потепління на концентрацію ціанобактерій та мікроцистину</i>	42
2.1.2 <i>Вплив зміни клімату на стан водойм</i>	45
2.1.2.1 <i>Зміна клімату навряд чи посилить цвітіння в оліготрофних та оліго-мезотрофних водоймах</i>	48
2.1.2.2 <i>У мезо- та евтрофних водоймах зміна клімату може діяти в обидва боки: посилення або зменшення цвітіння</i>	50

2.1.2.3 Зміна клімату частіше посилює цвітіння ціанобактерій у мілководних, ніж у термічно стратифікованих водоймах	51
2.1.2.4 Висновки щодо впливу зміни клімату на стан водойм, що сприяє цвітінню.....	52
2.2 Концепції пом'якшення евтрофікації.....	54
2.2.1 Співвідношення N:P та реакції росту на додавання обох поживних речовин відносно абсолютних концентрацій N та P	56
2.2.1.1 Докази щодо фракцій розчинених поживних речовин	56
2.2.1.2 Дані щодо загальної фракції поживних речовин	58
2.2.1.3 Дані щодо цвітіння ціанобактерій.....	59
2.2.1.4 Неправильне тлумачення ролі N та співвідношень N:P	61
2.2.1.5 Співлімітація та неправильна інтерпре- тація посиленого росту в експериментах з додаванням як N, так і P	62
2.2.1.6 Критерії вибору N або P для контролю цвітіння.....	65
2.3 Критерії для вирішення проблеми фосфору або азоту та для «подвійної стратегії», що стосується обох.....	66
2.3.1 Вплив азоту на водойму	67
2.3.2 Вплив азоту нижче за течією	69
2.3.3 Оцінка кожного окремого випадку.....	72
2.4 Зміни в популяціях ціанобактерій внаслідок оліготрофізації.....	73
2.4.1 Зникнення та повторна поява <i>Planktothrix</i> <i>rubescens</i> у металімніоні.....	73
2.4.2 Бентосні та планктонні ціанобактерії	76

2.5 Як трофічні та кліматичні зміни впливають на ризики для здоров'я від ціанотоксинів?	78
2.5.1 Вплив змін у доступності ресурсу на концентрації ціанотоксинів	80
2.5.1.1 Клітинний рівень вмісту та біосинтезу пептидів	81
2.5.1.2 Рівень генотипу різноманітності та домінування пептидів	85
2.6 Чи можна очікувати нових ціанобактеріальних токсинів у майбутньому?	90
2.7 Які концентрації ціанотоксинів фактично становлять загрозу для здоров'я людини?	94
2.7.1 Поточні керівні значення ВООЗ для чотирьох груп ціанотоксинів та способи їх виведення.....	95
2.7.2 Ціанотоксини в контексті інших небезпек для здоров'я у воді.....	97
2.8 Наслідки переходу до бентосних або металімнетичних ціанобактерій для впливу на людину.....	99

РОЗДІЛ 3

ШКІДЛИВІ ВОДОРОСТІ У СКЛАДНОМУ ЗВ'ЯЗКУ ЕВТРОФІКАЦІЇ ТА ЗМІНИ КЛІМАТУ

В.В. Бабієнко, А.В. Мокієнко, О.В. Горошков	135
3.1 Наземні та повітряні поживні речовини.....	137
3.2 Експорт та утримання поживних речовин.....	141
3.3 Складний зв'язок.....	144
3.4 Тепліший, екстремальніший клімат.....	147
3.4.1 Температура.....	147
3.4.2 Стратифікація	149
3.4.3 Опади, частота штормів, посуха.....	150
3.4.4 Складна біогеохімія	155
3.5 Діатомові водорості можуть зазнавати непропорційного стресу.....	158
3.6 Домінування міксотрофів.....	162

РОЗДІЛ 4

БАЗА ДАНИХ ВТОРИННИХ МЕТАБОЛІТІВ

ЦΙΑНОБАКТЕРІЙ О.А. Грузевський.....	202
4.1 Ідентифікація за допомогою рідинної хроматографії-мас-спектрометрії (LC-MS).....	210
4.2 Біосинтетичний аналіз.....	213
4.3 Біоактивність та структура.....	214

РОЗДІЛ 5

ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ АЛЬГІЦИДІВ НА ПРІСНОВОДНОМУ ФІТОПЛАНКТОНІ: РОЗУМІННЯ РІЗНОЇ ЧУТЛИВОСТІ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ ЦΙΑНОБАКТЕРІЯМИ

О.А. Грузевський.....	226
5.1 Фікологічні реакції: інактивація клітин та фотосинтетична життєздатність.....	229
5.2 Проникність клітин: чи впливає структура клітин на їх чутливість?	231
5.3 Порівняння чутливості фітопланктону до H_2O_2 та $CuSO_4$	232
УЗАГАЛЬНЕННЯ.....	245
ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ.....	252

ANNOTATION

V.V. Babienko, A.V. Mokienko, O.A. Hruzevskyi, O.V. Horoshkov. Cyanobacteria and cyanotoxins. Monograph.

The monograph presents a concise description of cyanobacteria, dangerous biological contaminants of surface water bodies, and cyanotoxins that they produce in the context of the influence of nitrogen and phosphorus as limiting nutrients. The current state of the problem in the conditions of a changing environment and the complex relationship between eutrophication and climate change is considered in detail. Certain information is provided on the database of secondary metabolites of cyanobacteria (cyanotoxins). A comparative assessment of the effectiveness of algicides on phytoplankton is performed. The need for a detailed study of this problem in Ukraine is substantiated.

Chapter 1 presents an assessment of the importance of nitrogen (N) relative to phosphorus (P) in explaining total cyanobacterial biovolume, biovolume of specific cyanobacterial taxa, and cyanotoxin abundance. 102 northern German lakes were investigated using methods to separate the effects of co-variation of N and P concentrations from the effects of differential N vs. P variation. Although the positive relationship between total cyanobacterial biovolume and P concentration disappeared at high P concentrations, cyanobacterial biovolume consistently increased with N concentration, indicating potential N limitation in highly P-enriched lakes. Biovolumes of all cyanobacterial taxa were higher in lakes with higher than average total NP concentrations, although the relative biovolumes of some Nostocales were higher in less enriched lakes. Taxa were found to have different respons-

es to differential N versus P concentrations. The differences between taxa were inconsistent with the hypothesis that conditions of low N relative to P would be favorable for N₂-fixing Nostocales taxa. In particular, *Aphanizomenon gracile* and the subtropical invasive species *Cylindrospermopsis raciborskii* often reached their highest biovolumes in lakes with high nitrogen relative to phosphorus concentrations. Concentrations of all cyanotoxin groups increased with increasing TP (total phosphorus) and TN (total nitrogen), consistent with the biovolumes of their putative producers. Microcystin concentrations were strongly correlated with *Planktothrix agardhii* biovolume. However, concentrations of anatoxin, cylindrospermopsin, and paralytic shellfish poison were not strongly associated with any individual taxon. The potential impact of changes in nutrient loading on phytoplankton community structure suggests that cyanobacteria should not be considered as a single group. This is particularly important in the context of the presence of cyanotoxins.

Chapter 2 reviews the evidence and relevant literature on the following questions: in which types of water bodies climate change may increase cyanobacterial blooms; whether controlling blooms and toxin concentrations requires a balanced approach to reducing not only phosphorus (P) but also nitrogen (N) concentrations; and how trophic and climatic changes affect the health risks posed by toxic cyanobacteria. The following are suggested for further discussion: (1) Climate change is likely to promote blooms in some waters—not those where low P or N concentrations severely limit biomass, and more so in shallow waters than in stratified waters. In particular, in the latter it can work both ways, making conditions more or less favorable for cyanobacterial proliferation. (2) Although N emissions to the environment need to be reduced for a number of reasons, bloom control can certainly be successful by reducing P alone, provided that P concentrations can be reduced to levels low enough to severely limit

biomass. It is not the N:P ratio but the absolute concentration of the limiting nutrient that determines the maximum possible biomass of phytoplankton and therefore cyanobacteria. The absolute concentrations of N or P indicate which of the two nutrients is currently limiting biomass. N may be the nutrient of choice for reduction if achieving sufficiently low concentrations is likely to be successful. (3) Where trophic and climatic changes cause longer, more intense and more frequent blooms, they increase the risks of exposure, and the health risks depend on how much the concentrations exceed the current WHO recommended cyanotoxin values for the relevant exposure situation. Where trophic changes reduce phytoplankton biomass in the epilimnion, thereby increasing transparency, the species composition of cyanobacteria may shift towards those living on benthic surfaces or in the metalimnion, altering the risks of exposure. It is concluded that the study of how environmental changes affect the genotypic composition of cyanobacterial populations is a relatively new field of research. It holds promise for understanding the biological function of the wide range of metabolites contained in cyanobacteria, only a small fraction of which are toxic to humans. In general, management requires a case-by-case assessment, focusing on the impact of environmental changes on the water body in question, rather than generalizations.

Chapter 3 reviews the impact of eutrophication and climate on harmful algae and highlights some of the complex effects and interactions between harmful and non-harmful taxa. In the future ocean, non-harmful diatoms may be disproportionately stressed and mixotrophs may benefit from changes in nutrient stoichiometry and forms, temperature, stratification and pH. Further study of cyanobacterial physiology, biogeochemistry and trophodynamics and the variability of harmful and non-harmful taxa in the uncertain future driven by anthropogenic activities is recognized as necessary.

Chapter 4 notes that over two thousand cyanobacterial secondary metabolites have been reported from various sources over the past fifty years. A comprehensive, publicly available database with detailed descriptions of these secondary metabolites will facilitate the study of their occurrence, functions and toxicological risks. To address this need, we created CyanoMetDB, a carefully curated, flat-file, open-access database of cyanobacterial secondary metabolites compiled from 850 peer-reviewed articles published between 1967 and 2020. CyanoMetDB contains 2,010 cyanobacterial metabolites and 99 structurally related compounds. This nearly doubles the number of records with complete literature metadata and structural composition information compared to previously available open-access databases. The dataset includes microcystins, cyanopeptolins, other depsipeptides, anabaenopeptins, microginins, aeruginosins, cyclamides, cryptophycins, saxitoxins, spumigins, microviridins, and anatoxins, among other classes of metabolites. A comprehensive database dedicated to cyanobacterial secondary metabolites facilitates: (1) the discovery and dereplication of known cyanobacterial toxins and secondary metabolites; (2) the identification of novel natural products from cyanobacteria; (3) the study of the biosynthesis of cyanobacterial secondary metabolites, including the search for substructures; and (4) the investigation of their abundance, persistence, and toxicity in the natural environment.

Algicides are commonly used as a mitigation agent to control cyanobacteria. Previous studies of algicides have lacked phyiological diversity and assessment of the side effects of treatments on phytoplankton communities to establish optimal dosages and tolerance thresholds. Chapter 5 provides recommendations for cyanobacterial management. The effects of two common algicides, copper sulfate (CuSO_4) and hydrogen peroxide (H_2O_2), on four major phycological divisions (chlorophytes, cyanobacteria, diatoms, and mixotrophs) were investigated. All phycological di-

visions showed greater sensitivity to copper sulfate, except for chlorophytes. Mixotrophs and cyanobacteria showed the highest sensitivity to both algicides, with the highest and lowest sensitivity observed in the following species: mixotrophs, cyanobacteria, diatoms, and chlorophytes. The results obtained suggest that H_2O_2 is a comparable alternative to $CuSO_4$ for the control of cyanobacteria. However, some eukaryotic species (mixotrophs and diatoms) showed cyanobacterial sensitivity. This refutes the assumption that H_2O_2 is a selective cyanocide. Thus, optimizing algicide treatments to inactivate cyanobacteria and minimize potential negative impacts on other phycological members is unattainable. The obvious trade-off between effective management of cyanobacteria and preservation of non-target phycological divisions should be a primary lake management issue.

ПЕРЕДМОВА

«Цвітіння» ціанобактерій, які продукують небезпечні токсини (ціанотоксини), є глобальною проблемою, міждисциплінарність якої, як багатьох інших, спонукала на інтенсифікацію дослідницьких зусиль у багатьох сферах знань. Про це свідчить дана книга, яка дає суто конспективне уявлення про складність питань, пов'язаних із цими небезпечними біологічними контамінантами поверхневих водойм — від звичайного ставка до прибережних вод морів і океанів.

Аналіз вітчизняної літератури дозволив пересвідчитися, що наші вчені, як за радянських часів, так і в незалежній Україні не стояли осторонь від вивчення цієї проблеми. Це стосується публікацій ще 50х-90х років [1-4]. Певні дослідження були проведені в Одеському філіалі Інституту біології південних морів НАН України (тепер Інститут морської біології) [5-8].

В останні 20 років зроблено декілька спроб узагальнень закордонних джерел літератури у статтях та монографіях [9-15].

Певним поштовхом щодо аналізу цієї проблеми були еколого-гігієнічні дослідження озер Українського Придунав'я, які були присвячені, зокрема, визначенню ціанобактерій в озерах Кагул, Ялпуг, Катлабух. Результати були оприлюднені у статтях [16, 17], тезах [18], монографії [19] та узагальнюючій статті [20].

Виникає цілком закономірне питання: чи достатньо цього для, хоча б поверхневого, знайомства з проблемою. Відповідь те ж закономірна: однозначно ні. В цьому читач може пересвідчитися при ознайомленні з переліком посилань

у розділах 2 та 3. Саме тому автори не вважають виконану працю марною.

Зважаючи на певну термінологічну складність текстового матеріалу, автори вважали за доцільне наприкінці книги надати перелік термінів та визначень.

Література

1. Гусева К.А. «Цвітіння» води, його причини, прогноз та заходи боротьби з ним. Праці Всесоюз. гідробіол. тов-ва. 1952. №4. С. 3-92 (рос. мовою).

2. «Плями цвітіння», нагінні маси, викиди синьо-зелених водоростей і біологічні процеси, що відбуваються в них. Л.П. Брагінський та ін. «Цвітіння» води. Київ: Наук. думка, 1968. Вип. 1. С. 92-150 (рос. мовою).

3. Сіренко Л.А., Гавриленко М.Я. «Цвітіння» води та евтрофування. Київ: Наук. думка, 1978. 232 с (рос. мовою).

4. Георгієва Л.В., Сенічкіна Л.Г. Фітопланктон Чорного моря: сучасний стан та перспективи досліджень. Екол. моря. 1996. Вип. 45. С. 6-13 (рос. мовою).

5. Нестерова Д.А. “Цвітіння” води у північно-західній частині Чорного моря (Огляд). Альгологія. 2001. Т.11 (4). С. 502-513 (рос. мовою).

6. Теренько Л.М. Планктонні мікроводорості Тілігульського лиману. Екологічна безпека прибережної та шельфової зон та комплексне використання ресурсів шельфу: Зб. наук. праць. 2005. Вип.12. С. 622–631 (рос. мовою).

7. Виноградова О.М. *Cyanoprokaryota* у гіпергалінних водоймах та їх адаптаційні стратегії. Український фітоценологічний збірник. 2006. Серія С, випуск 24. С. 34 – 44 (рос. мовою).

8. Александров Б.Г., Теренько Л.М., Нестерова Д.А. Перший випадок «цвітіння» води у Чорному морі водо-

ростями *Nodularia spumigena* Mert. ex Bornet та Flahault (*Cyanoprokaryota*). *Algologia*. 2012. V. 22(2). 3. 152-165 (рос. мовою).

9. Мокієнко О.В., Петренко Н.Ф. Питна вода та водно-обумовлені інфекції (повідомлення сьоме). Ціанобактерії та ціанотоксини. Вода та водоочисні технології. 2008. №3 (27). С. 22 – 31 (рос. мовою).

10. Центило Л.В., Стецюк І.М. «Цвітіння» води ціанобактеріями як екологічна небезпека водойм *Agroecological journal*. 2023. №3. С. 154-163. <https://doi.org/10.33730/2077-4893.3.2023.288933>

11. Romanenko O. V. (2024). Ecotoxicological aspects of continental water bodies biotic factors analysis. *Ecology and Noospherology*, 35(2), 99–105. <https://doi.org/10.15421/032416>

12. Мокієнко А.В., Петренко Н.Ф., Гоженко А.І., Пономаренко А.І. Вода та водно-обумовлені інфекції. Одеса. “Лєрадрук”. 2008. Т.1. 412 с (рос. мовою).

13. Мокієнко А. В. Вода та водно-обумовлені інфекції. 2-ге вид. перероб. та доп. 2021. Т. 1. 611 с. URI: <https://hero.odmu.edu.ua:443/xmlui/handle/123456789/11209> (рос. мовою).

14. Мокієнко А. В. Рекреаційна екогігієна. Одеса: Фенікс, 2021. 276 с. (рос. мовою).

15. Бабієнко В.В., Мокієнко А.В., Дубовик С.Л., Рожнова А.М. Еколого-гігієнічні основи безпечності рекреаційних вод : монографія. Одеса : Прес-кур’єр, 2026. 290 с.

16. Ковальчук Л.І., Мокієнко О.В., Нестерова Д.А. Гігієнічна оцінка ціанобактерій озер Українського Придунав’я. Досягнення біології та медицини. 2014. №2. З. 10-14.

17. Ковальчук Л.Й., Мокієнко А.В. Гігієнічна оцінка евтрофікації поверхневих водойм Українського Придунав’я. Актуальні проблеми сучасної медицини: Вісник Української медичної стоматологічної академії. 2014. Т.14, випуск 4(48). С. 73-78.

18. Ковальчук Л.Й., Мокієнко А.В. Обґрунтування визначення та гігієнічної оцінки ціанобактерій у воді (на прикладі озер Українського Придунав'я) Збірник матеріалів конференції «Сучасні проблеми епідеміології, мікробіології, гігієни та туберкульозу». Випуск 12. Травень, 2015 р., Львів. С. 307-309.

19. Мокієнко А. В., Ковальчук Л. Й. Українське Придунав'я: гігієнічні та медико-екологічні основи впливу води як фактору ризику на здоров'я населення. Одеса. Прескур'єр, 2017. 352 с.

20. Мокієнко А.В. Ціанобактерії та ціанотоксини: міф чи реальність? Вісник національної академії наук України. 2016. №4. С. 65-75.

Розділ 1

ЦΙΑНОБАКТЕРІЇ ТА ЦΙΑНОТОКСИНИ: ВПЛИВ АЗОТУ ТА ФОСФОРУ

Антропогенне навантаження азотом (N) та фосфором (P) у прісноводні та прибережні морські системи є глобальною екологічною проблемою [1, 2], яка призводить до соціальних та фінансових витрат для людського населення [3, 4]. Одним із найбільш неприємних наслідків евтрофікації є збільшення кількості непривабливих, з неприємним запахом та іноді токсичних цвітінь ціанобактерій [5, 6]. Таким чином, контроль ціанобактерій є серйозною проблемою в управлінні прісними та морськими водами.

Спостереження про збільшення кількості ціанобактерій з евтрофікацією було визнано протягом кількох десятиліть [7–12]. Протягом тривалого часу фосфор вважався основною поживною речовиною, що обмежує розвиток біооб'ємів ціанобактерій [13, 14], незважаючи на наявність значних доказів того, що обмеження N є поширеним явищем в озерах [15, 16]. Відповідно, азоту приділялося менше уваги, ніж фосфору, тому менше відомо про роль, яку азот може відігравати в контролі евтрофікації, зокрема про його вплив на таксономічний склад фітопланктону [17, 18].

Було проведено багато досліджень різних ознак, таких як регуляція плавучості та формування колоній, які дозволяють ціанобактеріям домінувати у фітопланктонних угрупованнях високоевтрофних озер [19, 20]. Однією з таких ознак є здатність деяких ціанобактерій фіксувати атмосферний азот (N_2), що дає їм конкурентну перевагу, коли спів-

відношення N до P низьке, а доступність N обмежує темпи росту фітопланктону [21]. Враховуючи тенденцію до того, що більш евтрофні озера мають нижче співвідношення N до P [22], це було запропоновано як одну з причин, чому ціанобактерії, як правило, домінують у фітопланктоні в евтрофних озерах [23]. Більш поширеним є твердження, що ціанобактерії стають домінуючими в озерах з низьким співвідношенням N до P загалом і що зменшення надходження азоту як засобу контролю фітопланктону було б марною тратою зусиль, оскільки ціанобактерії могли б легко замінити відсутній азот шляхом фіксації [24, 25]. Таким чином, законодавство щодо регулювання скидів до водних систем та рекомендації для керівників водних ресурсів у минулому зосереджувалися на зменшенні P.

Ціанобактерії дуже різноманітні, і ознаки, які можуть допомогти їм домінувати, не є спільними для всіх таксонів. Наприклад, фіксація N_2 може здійснюватися лише *Nostocales* та невеликою кількістю негетероцистних таксонів, таких як морський *Trichodesmium*. Однак більшість досліджень, що вивчають реакцію складу фітопланктону на зміни концентрації поживних речовин у великій кількості озер, розглядають ціанобактерії як єдину групу реагування, наприклад, [10–12, 26]. Багато досліджень вивчали зміни складу в окремих озерах під час евтрофікації [27–29] або екологію конкретних таксонів [30], але було проведено напрочуд мало комплексних досліджень того, як функціональні групи ціанобактерій змінюються вздовж градієнтів евтрофікації, і ще менше вздовж градієнтів як P, так і N [31].

Наявність певних ціанотоксинів залежить від складу спільнот ціанобактерій, оскільки різні види можуть виробляти різні токсини. Наприклад, мікроцистини в основному виробляються видами *Microcystis*, *Planktothrix* або *Anabaena* [32]; циліндроспермопсин – *Cylindrospermopsis*

та *Aphanizomenon* [33]; анатоксин та паралітична отрута для молюсків – різними видами *Anabaena* та *Aphanizomenon* [34–36]. Крім того, існують деякі таксони, такі як *Limnotherix*, для яких ще не виявлено жодних токсичних речовин. Крім того, відомо, що токсигенні та нетоксигенні штами співіснують у популяціях одного виду, і що частка токсигенних та нетоксигенних клітин у популяції може бути досить мінливою [37, 38]. Загальна концентрація токсинів у товщі води також залежить від вмісту токсинів у клітинах таксонів-продукторів, на який можуть впливати такі параметри навколишнього середовища, як світло, температура та поживні речовини [39–41].

Хоча існують численні дослідження окремих токсинів або продуцентів токсинів, немає комплексних досліджень, які б надавали інформацію про концентрації різних токсинів, біооб'єми таксонів ціанобактерій та концентрації поживних речовин з озер з різним трофічним статусом. Graham et al. [42] досліджували концентрації мікроцистину в різних концентраціях TN (загального азоту) та TP (загального фосфору) в озерах Середнього Заходу США, але не повідомляли про біооб'єми окремих видів ціанобактерій та не розділяли градієнти N та P. Graham et al. [43] досліджували спільну присутність низки типів токсинів та потенційних продуцентів у цвітінні ціанобактерій, але не пов'язували це з концентраціями поживних речовин. Тому досі незрозуміло, якою мірою можна передбачити концентрації різних токсинів за біооб'ємом видів, що їх продукують, або, загалом, за трофічним статусом озер. За допомогою міжозерного аналізу даних, зібраних з озер помірного клімату, що охоплюють широкий трофічний градієнт та широкий діапазон співвідношень N:P, у роботі [44] дослідили реакцію загального біооб'єму ціанобактерій та розподіл 9 таксонів ціанобактерій та пов'язаних з ними токсинів вздовж градієнтів концентрації азоту та фос-

фору, використовуючи статистичний метод, який розділяє вплив спільної варіації концентрації N та P від варіації концентрації N відносно P. Аналіз обмежувався періодом кінця літа та початку осені, коли ціанобактерії частіше домінують та потенційно цвітуть у помірних регіонах, а рекреаційне використання озер є найвищим. Автори [44] перевірили такі гіпотези: 1) таксони ціанобактерій відрізняються своєю перевагою у водах, збагачених відносно N або P; 2) біооб'єм ціанобактерій, що фіксують N, вищий в озерах з відносно нижчим збагаченням N порівняно зі збагаченням P; 3) зв'язок між збагаченням N та P та концентрацією ціанотоксинів відображає зв'язок таксонів, що продукують токсини.

Отримано наступні результати [44].

1.1 Характеристики озер

У 102 озерах літній загальний вміст фосфору коливався від 5 до 354 мкг/л, причому медіана знаходилася в межах діапазону, класифікованого як евтрофний згідно з Рамковою директивою ЄС з водних ресурсів [45] та ОЕСР [46]. Як і очікувалося, спостерігалася значна позитивна кореляція між зареєстрованими значеннями TP та TN ($r = 0,63$, $p < 0,001$ для зареєстрованих значень), але все ще існувала значна варіація у співвідношенні TN:TP, яке коливалося в широких межах від 2,8 до 96 із медіанним значенням 22. TN зростав менш пропорційно до TP, так що середнє співвідношення TN:TP зменшувалося зі збільшенням збагачення поживними речовинами.

Серед досліджуваних озер були як поліміктичні, так і діміктичні озера із середньою глибиною від 1 до 23 м. Медіанна глибина озера становила 4,85 м, що відображає переважання відносно мілководних озер у цьому регіоні. Як правило, мілководні озера мають нижче співвідношення TN:TP, але для

цього набору даних зв'язок був слабким ($r^2 = 0,07$), і не було виявлено зв'язку між відносним показником збагачення N та P і глибиною ($r^2 = 0,01$).

Примітка.

Поліміктичні озера — водойми, у яких вода постійно та вільно переміщується від поверхні до дна кілька разів на рік (або навіть щодня). Це означає, що в них не утворюється стійка температурна шаруватість.

Діміктичні озера — прісноводні водойми в помірних регіонах, які повністю циркулюють зверху вниз двічі на рік. Ця дворічна циркуляція, зумовлена тим, що вода має найвищу щільність при 4 °C, розподіляє кисень і життєво важливі поживні речовини по всій товщі води, підтримуючи водне життя).

1.2 Загальний біооб'єм ціанобактерій

Максимальний та медіанний біооб'єм ціанобактерій, виміряні відповідно квантилями 90% та 50%, демонстрували позитивний зв'язок із загальним фосфором та із загальною концентрацією азоту. Однак залежності TN та TP відрізнялися за формою: залежність TP–біооб'єм була сигмоїдною та вирівнювалася при концентраціях TP вище приблизно 50 мкг/л, що, можливо, вказує на обмеження азотом або якимось іншим ресурсом в озерах з високим вмістом TP, тоді як нахил залежності TN–біооб'єм продовжував зростати в усьому діапазоні значень TN.

Однак важко інтерпретувати ці залежності окремо через сильну кореляцію між концентраціями TN та TP. Щоб вирішити цю проблему, автори [44] використали контурні діаграми очікуваного максимального біооб'єму, щоб показати, чи були максимальні біооб'єми вищими в озерах з високим збагаченням N відносно P, чи навпаки. Вони також розраху-

вали медіанні показники збагачення, зважені за біооб'ємом, щоб оцінити центр розподілу ціанобактерій відносно середніх спільних осей N та P, а також відносну залежність N від P. Встановлено, що спостережувані максимальні біооб'єми були подібними для озер з високим вмістом азоту відносно фосфору та озер з низьким вмістом азоту відносно фосфору. Однак, хоча максимальні спостережувані біооб'єми загальної кількості ціанобактерій були подібними по обидва боки великої осі, середній бал загальної кількості ціанобактерій N проти P осі був дещо позитивним, а 95% довірчі інтервали не перекривалися з нулем (0,08; 0,02–0,161). Це вказує на те, що загалом більше ціанобактерій було виявлено в озерах з високим вмістом N проти P, ніж в озерах з низьким вмістом N проти P.

1.3 Розподіл таксонів ціанобактерій

Таксони суттєво не відрізнялися один від одного за своїм розподілом вздовж спільної осі збагачення NP. Усі таксони мали свої центри поширення в озерах зі спільними балами NP вище середнього. *P. agardhii*, *A. issatchenkoi*, *Microcystis* та *Anabaenopsis* утворили групу, розташовану на найвищих рівнях збагачення; при цьому *Anabaena*, *C. raciborski*, *A. gracile* та *A. flos-aquae* були розташовані нижче на спільній осі NP, але все ще в озерах зі збагаченням NP вище середнього. Різниця між цими двома групами є чіткішою, якщо врахувати протяжність їхніх ареалів: 95% біооб'єму першої групи з чотирьох таксонів знаходиться майже повністю вище середнього балу збагачення, тоді як значна частина біооб'єму решти 5 таксонів знаходиться нижче. Ця відмінність особливо чітка для *Anabaena* та підкреслює різну закономірність, що спостерігається при розгляді абсолютної, а не відносної чисельності. *Anabaena* досягає найвищої відносної чисельнос-

ті в озерах зі збагаченням нижче середнього, але насправді вона більш численна в озерах зі збагаченням NP вище середнього, де вона об'єднується з великими біооб'ємами інших таксонів і, таким чином, становить меншу частку загального біооб'єму.

На відміну від спільної осі NP, таксони були більш широко розподілені вздовж відносної осі N проти P. Розподіл *C. raciborski* був зосереджений в озерах з більшим збагаченням N, ніж P, і більшість її більших біооб'ємів знаходилася в озерах з високим вмістом N, низьким вмістом P. *A. gracile* була зосереджена трохи вище середини осі N проти P, але була виявлена при високих біооб'ємах як в озерах з високим вмістом P, так і з низьким вмістом N. *Anabaena*, *A. issatschenkoi*, *P. agardhii*, *Anabaenopsis*, *Microcystis* та *A. flos-aquae* були зосереджені в озерах з низьким вмістом азоту та високим вмістом фосфору, і більшість їхніх більших біооб'ємів також були знайдені в озерах з низьким вмістом азоту та високим вмістом фосфору.

Загальна картина, що спостерігалася для загального біооб'єму ціанобактерій, була головним чином зумовлена двома таксономічними групами: тонковолокнистими осциляторними (FFO), гетерогенною групою нефіксуєючих ціанобактерій; та видом *Planktotrix agardhii*, також нитчастими та нефіксуєючими. Виміряний за загальним біооб'ємом у всіх зразках, FFO був найпоширенішою таксономічною групою в наборі даних і був виявлений при високих біооб'ємах в озерах з високими спільними показниками збагачення NP та з сильною тенденцією до озер, відносно більш збагачених N, ніж P; FFO мав другий за величиною бал на осі N проти P. *P. agardhii* досяг найвищих біооб'ємів серед усіх окремих видів і був виявлений в озерах з найвищими спільними балами збагачення NP та з тенденцією до середовищ з низьким вмістом N та високим вмістом P.

З шести таксонів, що фіксують N_2 (*Nostocales*), чотири досягли своїх найвищих біооб'ємів в озерах з низьким вмістом N та високим вмістом P. Винятками були *A. gracile* та *C. raciborski*. *C. raciborski*, зокрема, продемонстрував чітку тенденцію до розвитку своїх найвищих біооб'ємів у середовищах, багатих на N, тоді як найвищі біооб'єми *Aphanizomemon gracile* були виявлені в широкому діапазоні концентрацій TN та широкому діапазоні концентрацій TP, що відповідає середовищам як з високими концентраціями N та низькими концентраціями P, так і з низькими концентраціями N та високими концентраціями P.

1.4 Ціанотоксини

Концентрації ціанотоксинів вимірювалися в підгрупах озер, досліджених на склад ціанобактерій. MC (мікроцистин) було виявлено принаймні один раз у 62%, CYN (циліндроспермопсин) – у 83%, ATX (анатоксин-а) – у 57% та PSP (паралітична отрута риб) – у 69% протестованих озер. Найвища зареєстрована концентрація для MC становила 65 мкг/л, тоді як концентрації для CYN, ATX та PSP були значно нижчими – 12,1; 1,2 та 0,7 мкг/л відповідно. Очікувані максимальні концентрації токсинів, визначені 90% квантилями, були найвищими при середніх та високих концентраціях TP та TN для всіх чотирьох груп токсинів.

Концентрація MC дуже тісно корелювала з біооб'ємом *P. agardhii*. Кореляція з потенційно продукуючими таксонами була набагато слабшою для трьох інших груп токсинів. Концентрація ATX помірно добре корелювала з *A. issatschenskoi*, але спостерігався ряд відносно високих концентрацій ATX за відсутності будь-якого біооб'єму *A. issatschenskoi*; це, можливо, можна пояснити продукцією *A. gracile*, яка також позитивно корелювала з ATX. CYN також корелював з *A. gracile*,

але не з *A. flos-aquae*. PSP погано корелював з його передбачуваним продуцентом *A. gracile*.

В обговоренні автори [44] зазначають наступне.

Як і очікувалося, високі концентрації поживних речовин були пов'язані з високими біооб'ємами ціанобактерій. Автори [44] виявили насичуючу залежність між зареєстрованою концентрацією TP та біооб'ємом ціанобактерій, як повідомлялося для хлорофілу-а [47–49] та біомаси ціанобактерій в інших дослідженнях [26], що вказує на обмеження іншими факторами в озерах з високим вмістом фосфору. Не виявлено такої насичуючої залежності з TN, тому азот залишається кандидатом на роль фактора, що обмежує біооб'єм ціанобактерій в озерах з високим вмістом TP. Це узгоджується з думкою, що все більша частка озер стає обмеженою за N зі збільшенням трофічного статусу [22].

Найбільш поширеними в дослідженні [44] були таксони FFO та *P. agardhii*, що не фіксують N_2 . Ці два таксони показали контрастні реакції на відносне збагачення N та P. FFO переважно виявляли в озерах з високим вмістом азоту та низьким вмістом фосфору, тоді як для *P. agardhii* спостерігалось зворотнє. Відповідно до попередніх спостережень у цьому регіоні, наприклад, [30, 50, 51], *P. agardhii* продемонстрував особливо сильну реакцію на фосфор і досяг найвищих біооб'ємів, а також найвищих біооб'ємів серед усіх таксонів у цьому дослідженні в озерах з найвищими концентраціями TP. Реакція *P. agardhii* представляє особливий інтерес, оскільки вона є основним продуцентом мікроцистинів у цьому регіоні, тоді як FFO зазвичай не виробляють мікроцистини.

Усі дев'ять таксонів ціанобактерій досягли своїх найвищих біооб'ємів в озерах із збагаченням поживними речовинами вище середнього, але розділилися на дві групи, які відрізнялися діапазоном їх розподілу вздовж спільної осі збагачення NP. В озерах зі спільним збагаченням NP нижче

середнього майже не було виявлено біооб'єму *P. agardhii*, *A. issatschenkoi*, *Microcystis* або *Anabaenopsis*, тоді як *Anabaena*, *FFO*, *C. raciborskii*, *A. gracile* та *A. flos-aquae* мали значну частину свого біооб'єму в озерах зі спільним збагаченням NP нижче середнього. Слід зазначити, що максимумами біооб'єму кількох таксонів *Nostocales* спостерігалися при високих рівнях збагачення поживними речовинами і вони не відокремилися як група від таксонів, що не фіксують N_2 , вздовж спільної осі збагачення NP. Ці результати не підтверджують попередні спостереження про те, що біомаса *Nostocales* загалом збільшується під час реоліготрофікації озер. Швидше, ці результати [44] свідчать про те, що хоча багато, але не всі, *Nostocales* зменшуються як частка загального біооб'єму ціанобактерій зі збільшенням концентрації поживних речовин, їх абсолютні біооб'єми збільшуються як функція збагачення поживними речовинами, хоча й досягають значно нижчих максимумів, ніж у інших таксонів. Однак слід зауважити, що це був аналіз озер з різним трофічним статусом, і процес реоліготрофізації не досліджувався з плином часу для окремих озер.

Розділення максимумів таксонів вздовж осі збагачення азотом і фосфором було більш вираженим; однак, на відміну від переважаючої парадигми, *Nostocales* (таксони, що фіксують азот) не відрізнялися як група від інших таксонів ціанобактерій з точки зору їхнього розподілу в озерах, відносно багатих на азот або фосфор. Хоча 4 з 6 таксонів *Nostocales* були виявлені в озерах з високим вмістом фосфору та низьким вмістом азоту, два найпоширеніші були виявлені в озерах з відносно високим вмістом азоту та низьким вмістом фосфору. Таким чином, виникає питання, чому деякі таксони, що фіксують азот, зустрічаються у більшій кількості в озерах з високою концентрацією азоту порівняно з фосфором? Тут слід розглянути три можливості:

Nostocales можуть бути здатні підвищувати рівень азоту в навколишньому середовищі шляхом фіксації азоту, як виявили Vrede et al. [25], тією мірою, якою озера, в яких вони знаходяться, мають відносно високу концентрацію азоту. Однак існують вагомі докази того, що *Nostocales* не завжди здатні повністю компенсувати дефіцит азоту, особливо в системах з високою продуктивністю [17].

Умови навколишнього середовища можуть обмежувати азотфіксацію. Азотфіксація – це дуже енергоємний процес, тому *Nostocales* зазвичай потребують високої інтенсивності світла для підтримки росту та азотфіксації одночасно [52, 53]. Дійсно, було висловлено припущення, що азотфіксатори не здатні стати домінуючими в каламутних евтрофних озерах або лише доти, доки достатньо світла проникає в змішану воду на початку літа. Наявність мікроелементів, таких як залізо або молібден, також може обмежувати азотфіксацію [54].

Внутрішня здатність окремих видів *Nostocales* фіксувати азот може відрізнитися і не всі види можуть бути здатні подолати дефіцит азоту. Наприклад, швидкість азотфіксації на гетероцисту кількох штамів *Aphanizomenon flos-aquae* втричі вища, ніж у кількох штамів *Anabaena* [55]. Отримані дані [44] свідчать про те, що *C. raciborskii* та *A. gracile* є слабкими азотфіксаторами. Однак для цих двох видів, а також для багатьох інших видів, бракує даних про їхню здатність до фіксації азоту.

Потрібна додаткова інформація про внутрішню здатність до фіксації азоту різних видів, а також про швидкість фіксації азоту *in situ* за типових умов навколишнього середовища, щоб повністю відповісти на питання, чому деякі *Nostocales* зустрічаються при високих концентраціях TN відносно TP. На сьогоднішній день багато досліджень, що зосереджувалися на появі *Nostocales* при різних співвідношеннях N:P та їх

здатності компенсувати дефіцит азоту, розглядали *Nostocales* як єдину групу реагування [56], або проводилися в озерах, де *C. raciborskii*, який вважається субтропічним потенційно інвазивним видом, відсутній або не був присутній на той час [25, 57].

Основне питання полягає в тому, чи можна передбачити появу та концентрації ціанотоксинів на основі чисельності їх продукуючих таксонів. Визначення продуцентів ціанотоксинів є складним завданням, оскільки кожна група токсинів може мати ряд різних таксонів-продуцентів, кожен таксон може мати токсигенні та нетоксигенні штами, які можуть зустрічатися одночасно, а також вміст токсинів у клітинах конкретних токсигенних штамів може змінюватися залежно від умов навколишнього середовища [58].

У дослідженні [44] концентрації МС сильно корелювали з біооб'ємом *P. agardhii*. Також відомо, що МС виробляється кількома видами *Microcystis* та *Anabaena* [6, 59], і деяка решта мінливості може бути пов'язана з незначною кількістю продукції МС цими таксонами, але значною мірою концентрації МС можна пояснити біооб'ємом *P. agardhii* в цих озерах. Тому високі концентрації МС виникають за тих самих обставин, що й високі біооб'єми *P. agardhii*, які в цьому регіоні характеризуються високим рівнем збагачення поживними речовинами, особливо високими концентраціями ТР. В інших регіонах МС був виявлений у високих концентраціях в озерах з відносно низьким трофічним станом, наприклад, у Скандинавії [58], тоді як на Середньому Заході Америки Graham et al.[42] виявили зниження концентрації МС при вищих рівнях ТН та ТР у порівнянні із регіоном даного дослідження [44].

На відміну від МС, концентрації CYN, ATX та PSP мали слабшу кореляцію з досліджуваними таксонами. Різні таксоны *Nostocales* є відомими продуцентами цих трьох токсинів

[35, 36, 60], але, здається, існують географічні відмінності у поширеності токсигенних штамів. Наприклад, штами *C. raciborskii*, що продукують CYN, були виділені з багатьох тропічних прісних водойм, тоді як жоден зі штамів, виділених з європейських вод, не продукував CYN [61]. Досі в цьому регіоні штами *A. flos-aquae* були ідентифіковані як продуценти CYN [33]; однак сильніша виявлена кореляція свідчить про те, що тут *A. gracile* є основним продуцентом CYN. Було показано, що *A. issatschenkoi* продукує ATX [35], і кореляція, що спостерігається тут, свідчить про те, що він є принаймні одним з основних продуцентів у цьому регіоні. Ballot et al [36] ідентифікували штами *A. gracile*, що продукують PSP, але виявлено лише слабку кореляцію з останнім [44]. Ця гірша кореляція між CYN, ATX та PSP і їх потенційними продуцентами може бути пов'язана з тим, що ще не всі продуценти ідентифіковані, або з тим, що частка токсигенних штамів у популяціях цих таксонів набагато більш мінлива в часі та просторі, ніж частка штамів, що продукують MC, у популяціях *P. agardhii*. Фактично, частка штамів, що продукують CYN, ATX або PSP, у дослідженнях Preußel et al. [33] та Ballot et al. [35], була дуже низькою порівняно з типовою часткою штамів *Planktothrix*, що продукують MC [36, 37].

Річні максимальні концентрації всіх чотирьох груп токсинів збільшувалися з концентрацією поживних речовин у межах виявлених діапазонів. Це добре узгоджувалося з тенденцією, що спостерігається в абсолютних біологічних об'ємах таксонів: всі таксони були більш поширені в озерах, багатих на поживні речовини, навіть такі, як *Anabaena*, які іноді асоціюються з оліготрофними озерами через їх вищу відносну чисельність у цих умовах. Однак, автори [44] очікують, що концентрації CYN, ATX та PSP будуть нижчими, ніж у MC в озерах, багатших на поживні речовини, а також ніж ті, для яких були дані про токсини, оскільки на верхньому кінці

градієнта збагачення поживними речовинами біооб'єми їхніх потенційних продуцентів значно нижчі, ніж у *P. agardhii*, що продукує МС.

Хоча при низьких концентраціях поживних речовин біооб'єми потенційних *Nostocales*, що продукують CYN, ATX та PSP, іноді були вищими, ніж у *P. agardhii*, що продукує МС, це не відображалось вищими концентраціями токсинів *Nostocales*, ніж МС. Однак до цього набору даних було включено менше оліго- та мезотрофних озер, оскільки ці типи озер рідкісні в досліджуваному регіоні. Тому слід бути обережними щодо токсинів *Nostocales* в озерах, бідних на поживні речовини. У крайньому випадку токсигенні штами можуть домінувати в популяції виду *Nostocales*, що призводить до відносно високих концентрацій токсинів при відносно низькому розмірі популяції. Високі концентрації МС спостерігалися в бідних на поживні речовини глибоких діміктичних озерах, де домінують інші види *Planktothrix*, наприклад, *P. rubescens*, дуже потужний продуцент МС [62], або різні штами *P. agardhii*, які можуть поводитися зовсім по-різному в інших регіонах, наприклад, у Скандинавії [59].

Отримані дані [44] чітко показують, що ціанобактерії мають різноманітну реакцію на різне збагачення азотом та фосфором і не повинні розглядатися як єдина група, розглядаючи вплив навантаження поживними речовинами на структуру фітопланктонної спільноти. Це має особливе значення з точки зору наявності ціанотоксинів. Дані результати загалом не підтверджують думку про те, що таксони, що фіксують азот, більш поширені в озерах з відносно більшим збагаченням фосфором, ніж азотом, оскільки два найпоширеніші види *Nostocales* зустрічалися в озерах з високим вмістом азоту порівняно з фосфором. Незважаючи на вагомні експериментальні та статистичні докази ролі фосфору в поясненні біомаси

та домінування ціанобактерій, оскільки озера стають більш евтрофними, існує значний вплив азоту в поясненні відмінностей у видовому складі між озерами. З огляду на додаткові дані, слід очікувати, що ця закономірність буде відображена в розподілі ціанотоксинів.

Література

1. Smith, V. H. (2003). Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems: A global problem. *Environmental Science and Pollution Research*, 10(2), 126–139.
2. Smith, V. H., Joye, S. B., & Howarth, R. W. (2006). Eutrophication of freshwater and marine ecosystems. *Limnology and Oceanography*, 51(1_part_2), 351–355.
3. Pretty, J. N., Mason, C. F., Nedwell, D. B., Hine, R. E., Leaf, S., & Dils, R. (2003). Environmental costs of freshwater eutrophication in England and Wales. *Environmental Science & Technology*, 37(2), 201–208.
4. Dodds, W. K., Bouska, W. W., Eitzmann, J. L., Pilger, T. J., Pitts, K. L., Riley, A. J., Schloesser, J. T., & Thornbrugh, D. J. (2009). Eutrophication of U.S. freshwaters: Analysis of potential economic damages. *Environmental Science & Technology*, 43(1), 12–19.
5. Paerl, H. W., Hall, N. S., & Calandrino, E. S. (2011). Controlling harmful cyanobacterial blooms in a world experiencing anthropogenic and climatic-induced change. *Science of the Total Environment*, 409(10), 1739–1745.
6. Chorus, I., & Bartram, J. (Eds.). (1999). *Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management*. Taylor & Francis.
7. Pearsall, W. H. (1932). Phytoplankton in the English lakes: II. The composition of the phytoplankton in relation to dissolved substances. *Journal of Ecology*, 20(2), 241–262.

8. Gorham, E., Lund, J. W. G., Sanger, J. E., & Dean, W. E., Jr. (1974). Some relationships between algal standing crop, water chemistry, and sediment chemistry in the English lakes. *Limnology and Oceanography*, 19(4), 601–617.
9. Smith, V. H. (1985). Predictive models for the biomass of blue-green algae in lakes. *Journal of the American Water Resources Association*, 21(3), 433–439.
10. Downing, J. A., Watson, S. B., & McCauley, E. (2001). Predicting cyanobacteria dominance in lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 58(10), 1905–1908.
11. Håkanson, L., Bryhn, A. C., & Hytteborn, J. K. (2007). On the issue of limiting nutrient and predictions of cyanobacteria in aquatic systems. *Science of the Total Environment*, 379(1), 89–108.
12. Ptacnik, R., Lepistö, L., Willén, E., Brettum, P., Andersen, T., Rekolainen, S., Lyche Solheim, A., & Carvalho, L. (2008). Quantitative responses of lake phytoplankton to eutrophication in Northern Europe. *Aquatic Ecology*, 42(2), 227–236.
13. Schindler, D. W. (1974). Eutrophication and recovery in experimental lakes: Implications for lake management. *Science*, 184(4139), 897–899.
14. Schindler, D. W. (1977). Evolution of phosphorus limitation in lakes. *Science*, 195(4275), 260–262.
15. Elser, J. J., Marzolf, E. R., & Goldman, C. R. (1990). Phosphorus and nitrogen limitation of phytoplankton growth in the freshwaters of North America: A review and critique of experimental enrichments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 47(7), 1468–1477.
16. Elser, J. J., Bracken, M. E. S., Cleland, E. E., Gruner, D. S., Harpole, W. S., Hillebrand, H., Ngai, J. T., Seabloom, E. W., Shurin, J. B., & Smith, J. E. (2007). Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater,

marine and terrestrial ecosystems. *Ecology Letters*, 10(12), 1135–1142.

17. Lewis, W. M., Jr., & Wurtsbaugh, W. A. (2008). Control of lacustrine phytoplankton by nutrients: Erosion of the phosphorus paradigm. *International Review of Hydrobiology*, 93(4–5), 446–465.

18. Sterner, R. W. (2008). On the phosphorus limitation paradigm for lakes. *International Review of Hydrobiology*, 93(4–5), 433–445.

19. Shapiro, J. (1990). Current beliefs regarding dominance of blue-greens: The case for the importance of CO₂ and pH. *Verhandlungen der Internationalen Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie*, 24, 38–54.

20. Dokulil, M. T., & Teubner, K. (2000). Cyanobacterial dominance in lakes. *Hydrobiologia*, 438(1–3), 1–12.

21. Tilman, D., Kilham, S. S., & Kilham, P. (1982). Phytoplankton community ecology: The role of limiting nutrients. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 13, 349–372.

22. Downing, J. A., & McCauley, E. (1992). The nitrogen:phosphorus relationship in lakes. *Limnology and Oceanography*, 37(5), 936–945.

23. Smith, V. H. (1983). Low nitrogen to phosphorus ratios favor dominance by blue-green algae in lake phytoplankton. *Science*, 221(4611), 669–671.

24. Schindler, D. W., Hecky, R. E., Findlay, D. L., Stainton, M. P., Parker, B. R., Paterson, M. J., Beaty, K. G., Lyng, M., & Kasian, S. E. M. (2008). Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(32), 11254–11258.

25. Vrede, T., Ballantyne, A., Mille-Lindblom, C., Algesten, G., Gudas, C., Lindahl, S., Brunberg, A.-K., & Jansson, M. (2009). Effects of N:P loading ratios on phytoplankton community

composition, primary production and N fixation in a eutrophic lake. *Freshwater Biology*, 54(2), 331–344.

26. Watson, S. B., McCauley, E., & Downing, J. A. (1997). Patterns in phytoplankton taxonomic composition across temperate lakes of differing nutrient status. *Limnology and Oceanography*, 42(3), 487–495.

27. Edmondson, W. T., & Lehman, J. T. (1981). The effect of changes in the nutrient income on the condition of Lake Washington. *Limnology and Oceanography*, 26(1), 1–29.

28. Cronberg, G. (1982). Changes in the phytoplankton of Lake Trummen induced by restoration. *Hydrobiologia*, 86(2), 185–193.

29. Nõges, P., Mischke, U., Laugaste, R., & Solimini, A. G. (2010). Analysis of changes over 44 years in the phytoplankton of Lake Võrtsjärv (Estonia): The effect of nutrients, climate and the investigator on phytoplankton-based water quality indices. *Hydrobiologia*, 646(1), 33–48.

30. Scheffer, M., Rinaldi, S., Gragnani, A., Mur, L. R., & van Nes, E. H. (1997). On the dominance of filamentous cyanobacteria in shallow, turbid lakes. *Ecology*, 78(1), 272–282.

31. Harris, G. P. (1986). *Phytoplankton ecology: Structure, function and fluctuation*. Chapman & Hall.

32. Sivonen, K. (2009). Cyanobacterial toxins. In M. Schaechter (Ed.), *Encyclopedia of microbiology* (3rd ed., pp. 290–307). Elsevier.

33. Preußel, K., Stüken, A., Wiedner, C., Chorus, I., & Fastner, J. (2006). First report on cylindrospermopsin producing *Aphanizomenon flos-aquae* (Cyanobacteria) isolated from two German lakes. *Toxicon*, 47(2), 156–162.

34. Osswald, J., Rellán, S., Gago, A., & Vasconcelos, V. (2007). Toxicology and detection methods of the alkaloid neurotoxin produced by cyanobacteria, anatoxin-a. *Environment International*, 33(8), 1070–1089.

35. Ballot, A., Fastner, J., Lentz, M., & Wiedner, C. (2010). First report of anatoxin-a-producing cyanobacterium *Aphanizomenon issatschenkoi* in northeastern Germany. *Toxicon*, 56(6), 964–971.
36. Ballot, A., Fastner, J., & Wiedner, C. (2010). Paralytic shellfish poisoning toxin-producing cyanobacterium *Aphanizomenon gracile* in northeast Germany. *Applied and Environmental Microbiology*, 76(4), 1173–1180.
37. Mbedi, S., Welker, M., Fastner, J., & Wiedner, C. (2005). Variability of the microcystin synthetase gene cluster in the genus *Planktothrix* (Oscillatoriales, Cyanobacteria). *FEMS Microbiology Letters*, 245(2), 299–306.
38. Vezie, C., Brient, L., Sivonen, K., Bertru, G., Le-feuvre, J.-C., & Salkinoja-Salonen, M. (1998). Variation of microcystin content of cyanobacterial blooms and isolated strains in Lake Grand-Lieu (France). *Microbial Ecology*, 35(2), 126–135.
39. Sivonen, K. (1990). Effects of light, temperature, nitrate, orthophosphate, and bacteria on growth of and hepatotoxin production by *Oscillatoria agardhii* strains. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(9), 2658–2666.
40. Oh, H.-M., Lee, S. J., Jang, M.-H., & Yoon, B.-D. (2000). Microcystin production by *Microcystis aeruginosa* in a phosphorus-limited chemostat. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(1), 176–179.
41. Wiedner, C., Visser, P. M., Fastner, J., Metcalf, J. S., Codd, G. A., & Mur, L. R. (2003). Effects of light on the microcystin content of *Microcystis* strain PCC 7806. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(3), 1475–1481.
42. Graham, J. L., Jones, J. R., Jones, S. B., Downing, J. A., & Clevenger, T. E. (2004). Environmental factors influencing microcystin distribution and concentration in the Midwestern United States. *Water Research*, 38(20), 4395–4404.

43. Graham, J. L., Loftin, K. A., Meyer, M. T., & Ziegler, A. C. (2010). Cyanotoxin mixtures and taste-and-odor compounds in cyanobacterial blooms from the Midwestern United States. *Environmental Science & Technology*, 44(19), 7361–7368.

44. Dolman, A. M., Rücker, J., Pick, F. R., Fastner, J., Rohrlack, T., Mischke, U., & Wiedner, C. (2012). Cyanobacteria and cyanotoxins: The influence of nitrogen versus phosphorus. *PLoS ONE*, 7(6), e38757. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0038757>

45. European Parliament and Council of the European Union. (2000). *Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Communities*, L327, 1–72.

46. Organisation for Economic Co-operation and Development. (1982). *Eutrophication of waters: Monitoring, assessment and control*. OECD.

47. McCauley, E., Downing, J. A., & Watson, S. (1989). Sigmoid relationships between nutrients and chlorophyll among lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 46(7), 1171–1175.

48. Watson, S., McCauley, E., & Downing, J. A. (1992). Sigmoid relationships between phosphorus, algal biomass, and algal community structure. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 49(12), 2605–2610.

49. Phillips, G., Pietiläinen, O.-P., Carvalho, L., Solimini, A., Lyche Solheim, A., & Cardoso, A. C. (2008). Chlorophyll–nutrient relationships of different lake types using a large European dataset. *Aquatic Ecology*, 42(2), 213–226.

50. Berger, C. (1984). *Consistent blooming of Oscillatoria agardhii Gom. in shallow hypertrophic lakes*. Rijksdienst voor de IJsselmeerpolders.

51. Rucker, J., Wiedner, C., & Zippel, P. (1997). Factors controlling the dominance of *Planktothrix agardhii* and *Limnothrix redekei* in eutrophic shallow lakes. *Hydrobiologia*, 342/343, 107–115.

52. De Nobel, W. T., Matthijs, H. C. P., von Elert, E., & Mur, L. R. (1998). Comparison of the light-limited growth of the nitrogen-fixing cyanobacteria *Anabaena* and *Aphanizomenon*. *New Phytologist*, 138(4), 579–587.

53. Ward, A. K., & Wetzel, R. G. (1980). Interaction of light and nitrogen sources among planktic blue-green algae. *Archiv für Hydrobiologie*, 90(1), 1–25.

54. Wurtsbaugh, W. A. (1988). Iron, molybdenum and phosphorus limitation of N_2 fixation maintains nitrogen deficiency of plankton in the Great Salt Lake drainage (Utah, USA). *Verhandlungen der Internationalen Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie*, 23, 121–130.

55. Carlton, R. G., & Paerl, H. W. (1989). Oxygen-induced changes in morphology of aggregates of *Aphanizomenon flos-aquae* (Cyanophyceae): Implications for nitrogen fixation potentials. *Journal of Phycology*, 25(2), 326–333.

56. Rydin, E., Hyenstrand, P., Gunnerhed, M., & Blomqvist, P. (2002). Nutrient limitation of cyanobacterial blooms: An enclosure experiment from the coastal zone of the northwestern Baltic Proper. *Marine Ecology Progress Series*, 239, 31–36.

57. Findlay, D., Hecky, R., Hendzel, L., Stainton, M., & Regehr, G. (1994). Relationship between N_2 fixation and heterocyst abundance and its relevance to the nitrogen budget of Lake 227. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 51(10), 2254–2266.

58. Kaebernick, M., & Neilan, B. A. (2001). Ecological and molecular investigations of cyanotoxin production. *FEMS Microbiology Ecology*, 35(1), 1–9.

59. Rohrlack, T., Edvardsen, B., Skulberg, R., Halstvedt, C. B., Utkilen, H. C., Ptacnik, R., & Skulberg, O. M. (2008). Oligopeptide chemotypes of the toxic freshwater cyanobacterium *Planktothrix* can form subpopulations with dissimilar ecological traits. *Limnology and Oceanography*, 53(3), 1279–1293.
60. Codd, G. A., Morrison, L. F., & Metcalf, J. S. (2005). Cyanobacterial toxins: Risk management for health protection. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 203(3), 264–272.
61. Rücker, J., Stüken, A., Nixdorf, B., Fastner, J., Chorus, I., & Wiedner, C. (2007). Concentrations of particulate and dissolved cylindrospermopsin in 21 *Aphanizomenon*-dominated temperate lakes. *Toxicon*, 50(6), 800–809.
62. Kurmayer, R., & Gumpenberger, M. (2006). Diversity of microcystin genotypes among populations of the filamentous cyanobacteria *Planktothrix rubescens* and *Planktothrix agardhii*. *Molecular Ecology*, 15(12), 3849–3861.

Розділ 2

ЦІАНОБАКТЕРІЇ ТА ЦІАНОТОКСИНИ В УМОВАХ МІНЛИВОГО СЕРЕДОВИЩА: КОНЦЕПЦІЇ, СУПЕРЕЧКИ, ВИКЛИКИ

Останніми роками зростає кількість публікацій, в яких висловлюється занепокоєння щодо збільшення випадків токсичного цвітіння ціанобактерій внаслідок зміни клімату та евтрофікації із наслідками для здоров'я людини [1-3]. У відповідь на прискорену евтрофікацію водойм у другій половині 20-го століття цвітіння ціанобактерій стало дедалі поширенишим, а його шкідливий вплив на якість води перейшов у центр уваги громадськості та науки. Паралельно дослідження фітопланктону перейшли від описової ботанічної спрямованості до концепцій розуміння рушійних сил виникнення та домінування видів в лімнологічній інтерпретації [4]. Це сприяло іншому важливому напрямку дослідження популяцій фітопланктону у водоймах: розумінню механізмів конкуренції між видами, що визначають їх поширення та домінування.

Розуміння ціанобактеріальних токсинів було започатковано невеликою кількістю дослідницьких груп у 1960-х та 1970-х роках, які з'ясували хімічні структури різних груп токсинів. До 1992 року було ідентифіковано різноманітні токсини, зокрема гепатотоксичні пептиди (мікроцистини), нейротоксичні алкалоїди (анатоксини та сакситоксини), алкалоїди, що інгібують синтез білка (циліндроспермопсини),

та нейротоксичний органофосфат (анатоксин-а(S), син. гуанітоксин [5]. Дослідження ціанотоксинів набули обертів у 1990-х роках, оскільки зростаюча доступність потужних методів хімічного аналізу дозволила провести ширші дослідження поширення ціанотоксинів. Це призвело до визнання того, що більшість цвітіння включають токсичні види, що зустрічаються у всьому світі, і з 1990-х років цвітіння ціанобактерій отримус значно більшу увагу досліджень [6].

Цвітіння ціанобактерій продовжує зростати у відповідь на евтрофікацію там, де сільське господарство інтенсифікується або міські поселення розширюються без достатнього очищення стічних вод. В інших місцях зусилля щодо стримування та зменшення евтрофікації розпочалися в 1970-х роках, зосереджуючись на фосфорі (P). Заходи щодо скорочення викидів P все частіше впроваджуються, що призводить до зниження концентрації P у багатьох водоймах [7], а в деяких водоймах зрештою до зменшення біомаси фітопланктону та цвітіння ціанобактерій [8]. Трофічні зміни, тобто швидка (антропогенна) зміна концентрацій поживних речовин, відбуваються в обох напрямках [9]: евтрофікація в багатьох водоймах та оліготрофікація в інших.

Щодо ціанотоксинів, то зараз є загальна, хоча й неповна, картина їхньої поширеності стосовно таксонів ціанобактерій, географії та умов навколишнього середовища [10]. Відомо, що токсичність польових популяцій в першу чергу залежить від їхнього складу токсичних та нетоксичних генотипів. Однак знання про умови, що сприяють виникненню токсичних генотипів, все ще обмежені, як і розуміння регуляції появи токсинів *in situ*.

Більше того, відомі наразі ціанотоксини є лише невеликою частиною (біо)хімічно подібних метаболітів, що виробляються ціанобактеріями, і їхня функція для клітин-продукторів поки що незрозуміла [11, 12]. Токсичність для

хребетних є еволюційним збігом обставин, а не еволюційною адаптацією. Наслідки ціанотоксинів для здоров'я людини були ключовою мотивацією для вивчення ціанотоксинів, і для мети захисту громадського здоров'я це, безсумнівно, виправдано. Однак, зосередження уваги на метаболітах, які є токсичними для людини, але становлять лише невелику частину метаболітів ціанобактерій, перешкоджає кращому розумінню біології та біохімії ціанобактерій.

Зовсім недавно дослідження зосередилися на розумінні того, як трофічні зміни та зміна клімату діють разом, спричиняючи появу потенційно токсичних ціанобактерій, і занепокоєння щодо ризиків для здоров'я від їхніх токсинів ще більше сприяло цьому напрямку досліджень. В результаті, все частіше пропонуються деякі узагальнення, зокрема, що зміна клімату посилить цвітіння ціанобактерій, що контроль цвітіння та концентрації токсинів вимагає збалансованого підходу до зниження не лише концентрації фосфору (P), але й азоту (N), а також що поява ціанотоксинів є «дуже серйозною» загрозою для здоров'я людини.

Є всі підстави для узагальнення із зосередженням на тих концепціях, які досі є предметом суперечок, та на нових проблемах, що виникають. Слід поставити три питання та оцінити відповідні докази на основі як теоретичних міркувань, так і опублікованої інформації:

У яких типах водойм зміна клімату сприятиме цвітінню?

Чи може контроль цвітіння, зосереджуючись на зменшенні навантаження P, бути успішним без одночасного зменшення N, і там, де евтрофікація знижується, чи може це спричинити інші ризики лише шляхом зміщення популяцій ціанобактерій?

Як трофічні та кліматичні зміни впливають на ризики для здоров'я від ціанобактерій?

Для кожного з цих пунктів слід з'ясувати, як новіші погляди пов'язані з попередніми парадигмами лімнології, пропонуючи гіпотези для подальшого обговорення та розмежування добре обґрунтованих узагальнень та потреби в відповідях на конкретні ситуації.

2.1 У якому типі водойм зміна клімату сприятиме цвітінню?

Публікації останніх двох десятиліть все частіше розглядають вплив зміни клімату, зокрема потепління, на проліферацію та цвітіння ціанобактерій [13,14]. Хоча потепління посилює цвітіння ціанобактерій, сама температура не є ресурсом, таким як поживні речовини чи світло, і тому деякі важливі наслідки зміни температури для цвітіння ціанобактерій є непрямыми. Конкурентна перевага ціанобактерій за високих температур не є єдиною — і в багатьох випадках не найважливішою — реакцією. Зміна клімату впливає на складні екологічні системи багатьма способами, причому деякі з продемонстрованих та очікуваних механізмів створюють сприятливіші умови для ціанобактерій, тоді як інші можуть мати протилежний ефект. Тому слід обговорити обидві можливості та звузити коло видів водойм, у яких зміна клімату з більшою ймовірністю підвищить тривалість та/або інтенсивність цвітіння ціанобактерій.

2.1.1 Вплив потепління на концентрацію ціанобактерій та мікроцистину

Темпи росту ціанобактерій загалом нижчі, ніж у багатьох еукаріотичних видів фітопланктону, і це один із механізмів їх пізнього домінування у вегетаційний період. Темпи росту деяких таксонів ціанобактерій, зокрема

Microcystis, демонструють особливо круті криві температурної залежності. Coles and Jones [15] показують це для трьох видів ціанобактерій відносно одного виду діатомових водоростей. Залежність темпів росту від температури, представлена Reynolds [16], досі є популярним джерелом для вищих темпів росту ціанобактерій за вищої температури. Однак насправді вони показують значно крутіше зростання лише для *Microcystis*. За всіх температур темпи росту ціанобактерій нижчі, ніж для шести видів водоростей (включаючи три види діатомових водоростей). Ключовий висновок полягає в тому, що темпи росту цих ціанобактерій все ще зростають майже до 30 °C (а для одного штаму навіть до 40 °C), тоді як для еукаріотичних водоростей вони загалом вищі, але зростають лише до 20 °C. Це узгоджується з результатами Butterwick et al. [17], які показують, що чотири з шести видів ціанобактерій все ще ростуть при 30 °C, тоді як це було лише для 6 з 15 еукаріотичних видів фітопланктону. Це також узгоджується з результатами Thomas and Litchman [18], які показують оптимальні темпи росту 12 штамів *Microcystis*, *Raphidiopsis* (син. *Cylindrospermopsis*) та *Dolichospermum* (син. *Anabaena*) в діапазоні 27–37 °C. Paerl and Otten [19] зібрали дані дев'яти досліджень, які показують максимальні темпи росту ціанобактерій між 25 та 35 °C. Senerpont Domis et al. [20] показали, що хоча темпи росту ціанобактерій сильніше реагували на потепління, ніж темпи росту інших видів, це не впливало на сезонну сукцесію від діатомових водоростей через хлорофіти до ціанобактерій. Mehnert et al. [21] порівнювали темпи росту трьох штамів місцевих видів ціанобактерій з трьома штамми інвазивних видів з теплішого клімату. Виявлено, що хоча місцеві можуть створювати популяції раніше в сезоні, існує потенціал для інвазивних *Nostocales*, зокрема *Chrysosporum* (син. *Aphanizomenon*) *ovalisporum*, витіснити їх пізніше в се-

зоні. На прикладі *Raphidiopsis raciborskii* ці автори додають ще одне міркування: для розгортання максимальних темпів росту за високих температур навіть тіньовитривалі види потребують високої інтенсивності світла. У високо евтрофних і, отже, каламутних водоймах це може протидіяти їхній конкурентній перевазі, що забезпечується високою температурою. Ще один прямий вплив потепління, постульований деякими авторами, полягає в тому, що вищі температури сприяють розвитку штамів *Microcystis*, які продукують мікроцистин, порівняно з тими, що їх не продукують. Lei et al. [22] за результатами власних експериментів зі спільного культивування не вважають продукування мікроцистину ключовим механізмом, що призводить до домінування. Ninio et al. [23] показують, що в лабораторних експериментах штам *Microcystis* з низьким вмістом мікроцистину перевершує штам з високим вмістом мікроцистину, особливо за високих температур (20 та 25 °C). Це узгоджується з їхніми польовими спостереженнями за нетоксичним штамом, який дедалі більше домінує в озері Кіннерет після потепління. Ці автори вважають незначні зміни температури вирішальними для результату конкуренції між штамми та припускають, що немає як такої переваги генотипів, що продукують мікроцистин, над непродукуючими, за підвищеної температури; радше це різниця між штамми. Ninio et al. [23] роблять висновок, що «цю відому прийняту модель поширення та стійкості цвітіння *Microcystis* слід переглянути, оскільки вищі температури можуть впливати не лише на інтенсивність цвітіння, але й на склад популяції *Microcystis*, видів, штамів та генотипів». Наразі загальне твердження про те, що підвищені температури сприяють розвитку ціанобактерій, що продукують мікроцистин, не підтверджується даними.

2.1.2 Вплив зміни клімату на стан водойм

Механізми, за допомогою яких загальна зміна клімату може формувати умови навколишнього середовища у водоймах, численні та починаються з водозбору. Сильні опади можуть спричинити імпульси надходження поживних речовин з водозбору через ерозію ґрунту та стік, але вони також можуть розбавити концентрацію поживних речовин у водоймі. Умови, що діють у водоймі, включають вплив на тривалість та стабільність термічної стратифікації, частоту перемішування, спричинених штормами, зміни зовнішнього та внутрішнього навантаження поживними речовинами та зміни щільності потоку фотонів (через багато механізмів, що впливають на перемішування та каламутність). Cottingham et al. [24] наголошують на впливі змін у моделях стратифікації на тривалість життєвих стадій ціанобактерій у пелагічній та бентосній зонах та закликають до досліджень, щоб з'ясувати, як це впливає на розвиток популяцій. Хоча підвищена концентрація CO_2 в атмосфері впливає на глобальну температуру, вона також може впливати на штамовий склад популяцій ціанобактерій і, отже, на концентрацію токсинів через збільшення концентрації розчиненого CO_2 [25], особливо в евтрофних та гіпертрофних водоймах [26]. Shuvo et al. [27] всебічно обговорюють широкий спектр взаємодіючих факторів, які впливають на ступінь впливу зміни клімату. Окрім температури, сюди входять морфологія та орієнтація озера, басейну, гідрологія та трофічний стан, а також сонячна радіація та хмарність.

Щодо прямого впливу гідрофізичних умов, Reichwaldt and Ghadouani [28] наводять огляд випадків, коли опади в озерах та водосховищах спричиняли збільшення або зменшення біомаси ціанобактерій. Ці автори називають підвищену каламутність та високу турбулентність потенційними

рушійними силами змін — у деяких випадках зменшення, а в інших — збільшення цвітіння. Вони також наголошують на досить невеликій кількості опублікованих досліджень впливу режиму опадів, а також на складності задіяних механізмів, і перераховують «промивання, надходження поживних речовин, зниження провідності (особливо після тривалих посушливих періодів) та перемішування водяного стовпа через приплив води та пов'язані з ним сильні вітри» як механізми, за допомогою яких опади формують середовище, сприяючи або не сприяючи розвитку ціанобактерій у фітопланктонних спільнотах. Huisman et al. [29] вказують на актуальність часових закономірностей екстремальних подій: коли імпульси поживних речовин від штормів слідують за періодами посухи, вони, найімовірніше, підживлюють проліферацію ціанобактерій. 18-річне дослідження озера Тайху (Китай) [30] показало збільшення цвітіння у разі високої швидкості вітру та сильних опадів, при цьому концентрація TP /загального фосфору/ знизилася до рівнів, що потенційно обмежують біомасу (тобто < 80 мкг/л), тоді як TN /загальний азот/ все ще знаходився в діапазоні 1900–2400 мкг/л). За допомогою аналізу часового ряду з 2000 по 2014 рік для великого, глибокого передальпійського озера Маджоре, Morabito et al. [31] показали, що протягом триваліших проміжків часу (місяців) виражені дощі розбавляють, а не збагачують поживні речовини; тим не менш, протягом коротких проміжків часу (5–7 днів) цвітіння ціанобактерій демонструвало певну (хоч і не значну) кореляцію з кількістю опадів. Крім того, характеристики ґрунту у водозбірній зоні, такі як вміст заліза, впливали на навантаження фосфору після штормів. Tang et al. [32] роблять висновок, що збільшення кількості екстремальних опадів може суттєво пом'якшити евтрофікацію в деяких водоймах, водночас погіршуючи умови в інших.

Клітини фітопланктону, захоплені турбулентністю мілководної водойми, зазнають цих гідрофізичних змін з точки зору впливу інтенсивності світла та циклів світло-темрява, а також, де задіяний не лише вітер, а й опади, також з точки зору імпульсів поживних речовин або розведення. Частота зміни умов водойми може бути важливим наслідком зміни клімату, оскільки зміни в проміжних часових масштабах можуть не тільки порушити цвітіння ціанобактерій, але й загально збільшити різноманітність фітопланктону. Litchman et al. [33] аналізують, як характеристики різних функціональних груп фітопланктону визначають їхню реакцію на ці зміни навколишнього середовища, та окреслюють, як можна змоделювати складну взаємодію цих механізмів. Anneville et al. [34] наголошують на складності вивчення впливу екстремальних подій у польових умовах, оскільки вони значно відрізняються між роками, можливо, більше, ніж концентрація поживних речовин.

Автори публікацій про вплив зміни клімату на фітопланктон дотримуються двох різних підходів: деякі оцінюють дані з більшої кількості водойм на предмет зв'язків між цвітінням та підвищеними температурами, застосовуючи багатовимірну статистику або нейронні мережі [27, 35, 36]. Виявлені таким чином зв'язки можуть надати цінну орієнтовну інформацію, особливо там, де різні набори даних та статистичні підходи показують подібні результати. Однак, з огляду на різні механізми, що діють у різних типах водойм, узагальнення може викликати певні труднощі. Менша кількість публікацій вивчала часові ряди даних з окремих водойм для оцінки впливу екстремальних подій, таких як хвилі спеки [30, 34, 37], екстремальні зими [38], режим опадів [28] або зменшення перемішування [39, 40]. Хоча багато досліджень роблять висновок, що потепління посилить цвітіння ціанобактерій, деякі показують протилежне. Ключем до розуміння суперечливих

доказів є розуміння можливих механізмів та ієрархії умов, що визначають доступ клітин фітопланктону до поживних речовин та світла. Припускається, що прогнозування впливу зміни клімату є найбільш надійними для водойм з низьким вмістом поживних речовин та для мілководних водойм.

2.1.2.1 Зміна клімату навряд чи посилить цвітіння в оліготрофних та оліго-мезотрофних водоймах

Оцінюючи великий набір даних (2561 озеро в семи країнах), Shuvo et al. [27] виявили, що фітопланктонний статус є основним єдиним предиктором біомаси фітопланктону (виміряної як концентрація Chl-a), що пояснює 42% варіації. Весняна та літня погода (температура, опади та хмарність) були майже однаково релевантними для концентрацій Chl-a, тоді як фізичні характеристики (час перебування, середня глибина, площа поверхні та висота) разом пояснювали 20% варіації. Однак ця оцінка не диференціювала озера за трофічним статусом. Там, де концентрації макронутрієнтів N та P сильно обмежують загальну біомасу фітопланктону, домінування ціанобактерій мало ймовірно, а якщо воно й трапляється, низькі концентрації N та P не забезпечать можливості для розвитку значного цвітіння. Rigosì et al. [35] проаналізували дані понад 1000 північноамериканських озер, класифікованих за трофічним станом, і показали, що в оліготрофних озерах біомаса ціанобактерій сильніше пов'язана з поживними речовинами, тоді як у мезотрофних озерах температура мала сильніший вплив. В евтрофних та гіперевтрофних озерах ці автори спостерігали значну взаємодію між поживними речовинами та температурою. Крім того, вони виявили, що поживні речовини чи температура — або і те, й інше — сприяли росту ціанобактерій, що є специфічним для певного таксону.

Elliott et al. [41] підтверджують це моделюванням літнього цвітіння *Dolichospermum*: хоча температура сприяла росту

цього таксону, ефект був набагато меншим, ніж ефект змін у навантаженні поживними речовинами. Використовуючи супутникові дані, що відображають температуру поверхні озера та концентрації Chl-a зі 188 озер, Kraemer et al. [42] виявили, що в озерах, багатих на фітопланктон, тепліші умови сприяли утворенню Chl-a, тоді як озер, бідних на фітопланктон, це не стосувалося. Gallina et al. [43] вивчали вплив екстремальних погодних явищ на 5 оліго- та помірно евтрофних, глибоких, стратифікованих періальпійських озер і виявили, що тепле літо не призвело до домінування ціанобактерій: хоча їхня біомаса збільшувалася в спекотні періоди, їхній внесок у загальну кількість фітопланктону збільшувався лише незначно, а найяскравішою реакцією було зменшення їх видового різноманіття. Anneville et al. [34] виявили, що надзвичайно тепле літо та осінь не призвели до цвітіння ціанобактерій в оліготрофному альпійському озері Аннесі, тоді як у мезотрофних озерах Бурже та Женева вони зросли, хоча й не влітку, а лише восени. Ці автори також роблять висновок, що м'якші осінні температури корисні не лише для ціанобактерій, але й для інших таксонів фітопланктону, і це лише за умови достатньо високої концентрації поживних речовин. У мілководному субтропічному озері Пері (південна Бразилія) з досить низькою концентрацією поживних речовин (5–20 мкг/л TP), опади розбавляли TP, а не збільшували навантаження на озеро, оскільки скид TP з суші в цьому заповідному водозборі був низьким [44].

Таким чином, зміна клімату навряд чи матиме значний вплив на формування цвітіння в оліготрофних водоймах. Тим не менш, у дуже великих оліготрофних водоймах тимчасові поверхневі плівки можуть накопичуватися з великого об'єму води та, за певних умов, формувати щільну піну з потенційно небезпечними концентраціями ціанотоксинів [45]. Інші винятки включають ціанобактерії, які ростуть на поверх-

нях (включаючи макрофіти), а також металімніотичні шари в глибоких, стратифікованих озерах, сформовані, зокрема, *Planktotrix rubescens*.

2.1.2.2 У мезо- та евтрофних водоймах зміна клімату може діяти в обидва боки: посилення або зменшення цвітіння

Там, де як Р, так і N є достатніми або доступними понад ті кількості, які фітопланктон може використовувати для формування більшої біомаси, вплив зміни клімату діятиме переважно через зміну гідрофізичних умов. Наприклад, у гіпертрофному Ньїве-Меер з концентраціями поживних речовин, що значно перевищують граничну біомасу фітопланктону, конкурентна перевага *Microcystis* за високої температури та низького перемішування виявилася очевидною [37]. Механізми, що посилюють цвітіння, включають більш ранній початок та подовження вегетаційного періоду, що дає популяціям ціанобактерій більше часу для витіснення іншого фітопланктону. Крім того, вища стабільність стратифікації, спричинена раннім потеплінням, дає їм конкурентну перевагу, дозволяючи ефективнішу вертикальну міграцію.

На противагу цьому, виражена стабільність термічної стратифікації зменшує висхідну дифузію поживних речовин від гіполімніону до епілімніону та ерозію металімніону. Ця стабільність може затримувати поживні речовини в гіполімніоні, оскільки частинки опускаються з епілімніону та мінералізуються. Wentzky et al. [46] показують це для водосховища Rappbode, Німеччина: хоча підвищення температури поверхневих вод відображало підвищення температури повітря, температура в гіполімніоні незначно знизилася, що пояснюється значно більш раннім початком та вищою стабільністю термічної стратифікації. Для озера Garda, Salmaso et al. [40] показують, що потепління

викликало неповне перемішування, тим самим спричиняючи «оліготрофізацію, викликану потеплінням клімату» епілімніону, зменшуючи біомасу *Planktothrix*. Verburg et al. [47] описують подібне спостереження в тропічному озері Танганьїка, посиляючись на зменшення вертикального перемішування через більш виражені градієнти щільності води також для озера Малаві.

Незалежно від трофічного статусу, періодичні опади та шторми, особливо якщо вони інтенсивні, можуть порушувати цвітіння [28], повертаючи сезонну сукцесію видів на більш ранню стадію. Використовуючи 40-річний ряд даних, Posch et al. [39] показують виражений вплив погодних змін стратифікації на біомасу *Planktothrix rubescens* в озері Цюрих.

2.1.2.3 Зміна клімату частіше посилює цвітіння ціано-бактерій у мілководних, ніж у термічно стратифікованих водоймах

Вплив кліматично зумовлених гідрофізичних умов на межу розділу осаду та води, як правило, більш виражений у мілководних, ніж у стабільно стратифікованих водоймах. Одним із механізмів є вивільнення фосфору з осаду: у мілководді потепління набагато сильніше досягає поверхні осаду, підвищуючи швидкість мінералізації органічної речовини і таким чином безпосередньо вивільняючи фосфор [48]. Hupfer et al. [49] показують, що швидша мінералізація може, у свою чергу, прискорити розвиток аноксичних зон на поверхні осаду, сприяючи таким чином вивільненню редокс-чутливо адсорбованого фосфору (за умови, що це значна частка фосфору в осаді).

Подальшим механізмом є повторне утворення суспензії осаду штормами та сильними вітрами на мілководді, тим більше, якщо посуха знижує рівень води, а мінералізація детриту, таким чином ресуспендованого, забезпечує імпульси

фосфору, які можуть жити цвітіння. Tammeorg et al. [50] демонструють важливість сильнішої дії вітру та хвиль в Чудському озері, повторно утворюючи сестон та детрит, що утворився протягом попередніх літніх тижнів і легко біорозкладний: він вивільняє фосфор, який забезпечує ріст популяції ціанобактерій наприкінці літа. У модельному дослідженні для озера Тегель, де стратифікація не дуже стабільна, Chorus and Schauser [51] показують, що шторми, які відбуваються наприкінці весни/на початку літа, можуть взагалі запобігти розвитку термічної стратифікації. Таким чином, для одного й того ж озера зміна клімату може призвести до більш стабільної стратифікації в деякі роки та дестабілізації в інші, залежно від часових закономірностей потепління та штормів. Аналізуючи дані зі 143 мілководних озер у Європі та Південній Америці, Kosten et al. [52] показують, що зі зростанням температури відсоток ціанобактерій у загальній біомасі фітопланктону різко зростає. Ці автори роблять висновок, що в теплішому кліматі контроль домінування ціанобактерій вимагатиме більш вираженого зменшення кількості поживних речовин.

2.1.2.4 Висновки щодо впливу зміни клімату на стан водойм, що сприяє цвітінню

Ієрархія умов визначає успіх ціанобактерій: хоча поживні речовини «задають загальну сцену», погодні явища формують більш безпосередні реакції. Вони можуть посилювати частоту, тривалість та інтенсивність цвітіння ціанобактерій лише в межах, заданих ємністю ресурсів для біомаси фітопланктону, а в оліготрофних водоймах ця ємність низька. Це також стосується мілководних водойм, за умови, що вони є оліготрофними, але через загалом вищу важливість контакту осаду з водою, це менш імовірно. Таким чином, морфологію водойм можна розглядати як вторинну змінну, що визначає,

як зміна клімату може вплинути на домінування та біомасу ціанобактерій.

Звичайно, є винятки з такої загальної закономірності. Тут не розглядається можливий вплив змін на харчові мережі, зокрема на випас худоби [13, 53] через їх відносно низьку важливість для ціанобактерій. Однак Selmečzy et al. [54] описують захопливий випадок раніше оліготрофного, глибокого та стратифікованого озера Штехлін, яке розвивається в напрямку евтрофікації без будь-якого помітного зовнішнього надходження поживних речовин, можливо, тому, що зміна гідрофізичних умов була викликана кліматичною аномалією. Вона призвела до ланцюгової реакції зрушень у біоті, що, своєю чергою, спровокувало вивільнення фосфору із осаду.

Час від часу висловлюване сприйняття «наукового консенсусу» щодо посилення цвітіння ціанобактерій внаслідок зміни клімату, ставиться під сумнів різноманітністю умов водойм, що стимулюють реакції на зміни. Ключовим висновком, який Richardson et al. [55] роблять зі свого аналізу даних з 494 озер у Центральній та Північній Європі, є виражена мінливість біомаси ціанобактерій відносно градієнтів температури, хоча ці автори диференціювали свої дані за типами озер (лужність, колір, змішування). Reichwaldt and Ghadouani [28] очікують сильного впливу зміни клімату, але наголошують, що він буде «дуже складним і сильно залежатиме від динаміки, специфічної для ділянки, видового складу ціанобактерій та сукцесії штамів ціанобактерій». Крім того, Mooij et al. [56] попереджають, що «повторне використання моделей евтрофікації для вивчення зміни клімату є логічним кроком, але його слід робити з великою обережністю, оскільки достовірність результатів, як правило, ще не була належним чином перевірена на емпіричних даних, а польові дослідження показують чіткі синергетичні ефекти, які не-

достатньо добре охоплені існуючими моделями». З огляду на вищезгадані дослідження, слід погодитися з наступним: хоча база доказів для узагальнень щодо впливу зміни клімату все ще обмежена, для уникнення цвітіння ціанобактерій слід посилити зусилля щодо пом'якшення евтрофікації.

2.2 Концепції пом'якшення евтрофікації

Чи потрібно у концепції пом'якшення евтрофікації включати азот, і чи може зменшення трофічного стану ризикувати переміщенням ціанобактерій до металімнеотичних або бентосних середовищ існування?

Виходячи з закону Лібіха про лімітуючу поживну речовину та визнання важливості фосфору в цій ролі, Vollenweider et al. [57] акцентують увагу на зменшенні навантажень фосфором для пом'якшення евтрофікації прісних вод. Це також пов'язано з тим, що фосфор легше контролювати: заборона його використання в мийних засобах майже вдвічі зменшила навантаження з деяких побутових стічних вод протягом кількох місяців [58, 59]. Однак, у більшості випадків цього недостатньо для контролю евтрофікації, оскільки необхідно впроваджувати видалення фосфору в процесі очищення стічних вод, принаймні шляхом одночасного осадження [60]. Хоча ефективне видалення фосфору широко впроваджується [61], економічно ефективні та дієві процедури видалення азоту ще не встановлені, значною мірою з технічних та економічних причин [62, 63]. Для прибережних вод було визнано поширеність обмеження азоту, і деякі нормативні акти також стосуються навантаження азоту (наприклад, Європейського Союзу та деякі міжурядові договори про управління річковими басейнами). Однак загалом ці зусилля були менш успішними: там, де зниження навантаження відбулося, воно значно вираженіше для фосфору, ніж

для азоту, особливо для навантажень від сільського господарства (Glibert et al. [64]). Ці автори також показують, що в регіонах зі швидко зростаючою економікою навантаження азоту різко зростає, сечовина все частіше замінює аміачно-нітратні добрива, з якими складніше працювати через їхню вибухонебезпечність. Оскільки ціанобактерії легше використовують відновлені форми азоту, це може сприяти їхньому розмноженню [65].

Пізніше усвідомлення важливості форм азоту для стимулювання цвітіння ціанобактерій [66] призвело до пильної уваги стосовно співвідношення N:P у численних публікаціях. Причому високі співвідношення N:P інтерпретуються як вказівка на необхідність також зниження концентрації N у відповідній водоймі, і часто без чіткої уваги до абсолютних концентрацій будь-якої з поживних речовин. Це також включає експерименти з додаванням поживних речовин до польових зразків, з яких часто робиться той самий висновок, якщо додавання не тільки P, але й N посилює ріст більше, ніж додавання лише N або лише P. Ці підходи, здається, суперечать стану знань про механізми обмеження поживних речовин, встановлені за останні десятиліття. Зростаюча кількість даних свідчить про значне зниження біомаси фітопланктону, особливо ціанобактерій, як тільки концентрації P перевищують порогові значення. Однак, найефективніші підходи до боротьби з цвітінням передбачають впровадження заходів щодо обмеження біомаси, яку вони можуть досягти у відповідній водоймі. Це включає необхідність чіткого розмежування між обмеженням швидкості поглинання розчинених азоту та фосфору (що може скорочувати темпи росту), та обмеженням біомаси (іноді її називають «врожайністю» або «запасом») загальними азотом та фосфором. Широко вживаний термін «обмеження росту» є нечітким і може означати одне або обидва. Також важливо розуміти, чи

заходи у водоймі вище за течією можуть «витіснити евтрофікацію нижче за течією» [67], і де «подвійна стратегія» для обох поживних речовин [14,19] є більш ефективною.

Тут обговорюються висновки, зроблені на основі співвідношень N:P та експериментів з додавання поживних речовин, відносно стану знань, встановлених у минулому столітті. З цього робляться висновки щодо аспектів, які «подвійна стратегія» повинна враховувати для розробки диференційованого підходу, заснованого на оцінці кожного конкретного випадку.

2.2.1 Співвідношення N:P та реакції росту на додавання обох поживних речовин відносно абсолютних концентрацій N та P

Протягом 1980-х та 1990-х років дослідження в екології фітопланктону були зосереджені на з'ясуванні механізмів обмеження поживних речовин. Ключовим результатом стала парадигма, згідно з якою не співвідношення N:P, а абсолютна концентрація лімітуючої поживної речовини визначає максимально можливу біомасу фітопланктону, а отже, і ціанобактерій. Звідси випливає, що висновок стосовно значимості N або P як лімітуючих нутрієнтів можна зробити з їх абсолютних концентрацій.

2.2.1.1 Докази щодо фракцій розчинених поживних речовин

Клітини фітопланктону, які виснажують запаси фосфору, азоту або обох, швидко поглинають розчинені поживні речовини, коли вони стають доступними, та використовують їх для побудови нової біомаси (Salmaso and Tolotti [68]). Якщо розчинений фосфор доступний понад поточну потребу для поділу клітин, він може зберігатися у вигляді поліфос-

фату протягом наступних чотирьох поділів [69]. Ціанобактерії також здатні зберігати надлишок азоту у фікобіліпротеїнах і, зокрема, у гранулах ціанофіцину [70]. Останній може становити до 18% сухої маси клітин [71]. Їх утворення ініціюється виснаженням інших ресурсів (фосфору, світла або сульфату), і вони катаболізуються для участі в азотному метаболізмі, коли інші ресурси більше не обмежують ріст [72]. Крім того, ряд таксонів ціанобактерій, що утворюють цвітіння, можуть отримувати доступ до атмосферного пулу азоту через діазототрофію [73]. Однак у каламутних, евтрофних водоймах фіксація азоту рідко суттєво сприяє компенсації обмеження азоту, оскільки цей процес є енергоємним [74,75].

Певною мірою ціанобактеріальні клітини можуть підвищувати або знижувати швидкість поглинання розчиненого фосфору, зокрема, у відповідь на імпульси розчинених поживних речовин (див. Cáceres et al. [76] про транспортери фосфору). Тим не менш, швидкість поглинання обмежена механізмами поглинання поживних речовин клітинами, і вище концентрації насичення вони не можуть додатково збільшувати швидкість поглинання. Однак види відрізняються кінетикою поглинання поживних речовин, яка зазвичай характеризується максимальною швидкістю поглинання та константами напівнасичення, і ці відмінності важливі для результату конкуренції між видами в умовах обмеження поживних речовин або коливань їх концентрації [77]. Концентрації, вище яких швидкість поглинання досягає насичення, можна припустити для всіх видів фітопланктону, і вони добре встановлені для низки таксонів. Загалом, здається, немає видів, для яких швидкість поглинання не є насиченою [78-81]. Як наслідок, обмеження поживних речовин можливі лише в ситуаціях, коли концентрації розчинених поживних речовин нижчі за ці рівні насичення.

2.2.1.2 Дані щодо загальної фракції поживних речовин

Існує верхня межа максимально досяжної біомаси, яку може підтримувати навколишній ресурс у певний момент часу. Вона встановлена в екології фітопланктону як «несуча здатність». На прикладі Rostherne Mere, Reynolds and Bellinger [82] пояснюють, як ресурси змінюються протягом року, щоб встановити цю верхню межу: у помірному кліматі це зазвичай світло взимку, а в оліготрофних та злегка евтрофних водоймах обмеження може зміститися на загальний фосфор та/або загальний азот влітку, як тільки всі розчинені поживні речовини включені в біомасу та детрит. При високих концентраціях поживних речовин щільність клітин може досягти точки, при якій це викликає настільки виражену каламутність, що доступність світла обмежує будь-яке подальше збільшення біомаси фітопланктону [83]. Відповідно, низка досліджень показала порогові концентрації TP, за якими вищі концентрації не призводять до збільшення біомаси. Деякі з цих досліджень порівнюють річні або сезонні середні значення між багатьма озерами [68, 78, 84-86]. Інші дослідження відстежують трофічний розвиток окремих озер (Fastner et al. [87] та Salonen et al. [88]). У сукупності ці дані показують, що на графіках залежності біомаси від концентрацій TP біомаса зазвичай стабілізується на рівні 50–100 мкг/л TP (Quinlan et al. [89]). Звичайно, у дослідженнях кількох озер розкид є значним через додаткові специфічні умови, що обмежують ріст, такі як фонові каламутність або втрати через випадання в осад та седиментацію. Зокрема, стабільність та глибина термічної стратифікації впливають на обмеження світла: поріг TP, за якого біомаса стабілізується, може бути вищим у дуже мілководних водоймах і нижчим у тих, що мають глибоко змішаний епілімніон. Порогову концентрацію TN, нижче якої N, ймовірно, обмежить подальше збільшення біомаси, можна

попередньо вивести з порогової концентрації для ТР, застосувавши співвідношення Redfield 16:1 як атомне співвідношення N:P або як масове співвідношення 7:1, яке вперше ввів Redfield [90, 91] зі спостережень за морським фітопланктоном. Це співвідношення досі широко використовується, хоча воно є лише середнім, а новіші роботи, зокрема з прісноводного фітопланктону, показали, що атомні співвідношення N:P коливаються до 45:1 (масове співвідношення 20:1), в крайніх випадках навіть до 133:1 (масове співвідношення 60:1) для біомаси деяких (морських) видів [92]. Таким чином, виходячи з порогу ТР-50 мкг/л, поріг TN становитиме 350 мкг/л при використанні коефіцієнта Redfield та 2000 мкг/л при використанні порогу ТР 100 мкг/л та масового співвідношення N:P = 20:1. Це призводить до концентрацій TN, вище яких обмеження азотом біомаси фітопланктону стає малоімовірним у діапазоні 350–2000 мкг/л. У своїй оцінці 102 озер на півночі Німеччини Dolman et al. [78] виявили, що біооб'єми, побудовані відносно TN, не вирівнювалися до концентрації TN 2000 мкг/л, тоді як для більш ніж 800 данських озер Søndergaard et al. [93] виявили, що для більш ніж 800 данських озер вище 500 мкг/л біомаса сильно залежала від ТР і майже не залежала від TN.

2.2.1.3 Дані щодо цвітіння ціанобактерій

Концентрації ТР опосередковано впливають на видовий склад, оскільки вони обмежують максимальну біомасу фітопланктону і, отже, каламутність: там, де вода залишається прозорою, оскільки низькі концентрації ТР не можуть підтримувати велику кількість біомаси, види, які досягають високої швидкості росту при високій інтенсивності світла, як правило, витісняють ціанобактерії. Це вперше було експериментально продемонстровано Mur et al. [94] на прикладі *Scenedesmus quadricauda* та *Planktothrix agardhii* та було

широко підтверджено польовими даними. Показано, що ціанобактерії, як правило, досягають високого рівня біомаси та домінують у фітопланктоні там, де концентрації поживних речовин і, отже, біомаса високі. Щодо концентрацій поживних речовин, польові дані також показують подібні закономірності для біомаси або домінування ціанобактерій. Downing et al. [95] провели метааналіз, що охопив 99 озер помірної пояси по всьому світу. Встановлено, що середній літній відсотковий внесок ціанобактерій у загальну біомасу фітопланктону зростає зі збільшенням концентрації трифосфату «від мінімальної фракції в бідних на поживні речовини оліготрофних озерах до асимптотичного середнього значення 60% вище загального фосфору 80–90 мкг/л». Далі були проведені інші польові дослідження на великих наборах даних, головним чином, на водоймах у помірному кліматі. Jeppesen et al. [96] оцінили 35 досліджень трофічного відновлення, що охоплюють ряд типів озер, розрізняючи мілководні та стратифіковані озера. Ці автори виявили суттєвий внесок ціанобактерій у загальний біооб'єм фітопланктону вище порогу 50 мкг/л трифосфату для мілководних озер та до 10–15 мкг/л у стратифікованих озерах. Carvalho et al. [86] проаналізували середні літні дані фітопланктону з >1500 озер у 16 країнах, що відповідають Рамковій директиві ЄС з водних ресурсів, і виявили, що в діапазоні концентрацій ТР 10–100 мкг/л біомаса ціанобактерій збільшувалася, але цей зв'язок вирівнювався при вищих концентраціях ТР. Vuorio et al. [97] проаналізували дані 5678 зразків фітопланктону з 2029 бореальних озер. Розрізняли родові групи та колір води, щоб визначити пороги ТР, за яких регресії біомаси відносно концентрацій ТР вирівнюються. Вони коливалися від 10 мкг/л для *Planktothrix* в оліготрофних озерах до 50 мкг/л для *Microcystis* в евтрофних. Salmaso and Tolotti [68] розглядають низку досліджень, переважно з помірної клімату, та роблять висновок про

«зростаюче домінування ціанобактерій зі збільшенням ТР», причому ціанобактерії зазвичай домінують на вищих рівнях загального біооб'єму: вони становили $>50\%$, якщо загальний біооб'єм був $>3 \text{ мм}^3/\text{л}$, та $>75\%$, якщо загальний біооб'єм був $>40 \text{ мм}^3/\text{л}$.

Польові дані щодо домінування ціанобактерій для інших кліматичних умов є обмеженими. Для 14 тропічних водосховищ у Венесуелі González and Quirós [98] підтверджують закономірність, що спостерігається в помірному кліматі: їхні дані показують домінування ціанобактерій у 8 з 10 термічно стратифікованих водосховищ, в яких концентрація ТР перевищувала 18–20 мкг/л, і єдиними двома винятками були озера з часом перебування лише 12 днів. Такі гідравлічні умови підтримують систему на постійній ранній стадії сукцесії планктону, де популяції ціанобактерій просто не мають часу для розвитку [99]. Крім того, хоча концентрації TN у цьому дослідженні тісно корелювали з концентраціями ТР, атомні співвідношення N:P вище 12 свідчать про те, що біомаса фітопланктону у всіх цих озерах не була обмежена азотом.

2.2.1.4 Неправильне тлумачення ролі N та співвідношень N:P

Smith [100] опублікував першу оцінку домінування ціанобактерій стосовно співвідношень N:P. Це часто цитується для обґрунтування необхідності оцінки обмеження за допомогою співвідношень N:P. Downing et al. [95] обговорили сучасну суперечку щодо релевантності співвідношень N:P для домінування ціанобактерій. Вони цитують Trimbee and Prepas [101], які внесли додаткові дані до оцінки Smith та дійшли висновку, що абсолютні концентрації ТР та TN були кращими предикторами домінування ціанобактерій, ніж співвідношення TN:ТР. Дійсно, графіки даних біомаси (для загального фітопланктону або для ціанобактерій) відносно TN або співвід-

ношення $TN:TP$ часто демонструють закономірності, подібні до графіків біомаси відносно TP , з подібними або навіть вищими коефіцієнтами кореляції [95,98] або тісними зв'язками в багатовимірному статистичному аналізі. Такі статистичні результати іноді інтерпретуються як вказівка на колімітацію. Однак ключовим механізмом є те, що навантаження обох поживних речовин зазвичай зростає паралельно [95, 102]. Це відображає їх спільне походження зі стічних вод, мінеральних добрив або гною. Як наслідок, біомаса може корелювати з N або $N:P$, навіть якщо рівні N занадто високі, щоб бути лімітуючими, а насправді P є лімітуючою поживною речовиною. Отже, як основне правило, в ситуаціях насичення поживними речовинами, співвідношення $N:P$ не мають значення. Якщо співвідношення $N:P$ застосовуються для оцінки того, яка з двох поживних речовин може наразі бути лімітуючою, важливо повідомити, чи були виключені дані, що перевищують порогову концентрацію.

2.2.1.5 Колімітація та неправильна інтерпретація посиленого росту в експериментах з додаванням як N , так і P

Були широко опубліковані результати експериментів у різних масштабах (від мікро- та мезокосмів до цілого озера) з додаванням N та P окремо, а також у поєднанні. Часто вони показують найбільше збільшення біомаси при додаванні як N , так і P порівняно з додаванням лише однієї поживної речовини [75]. Однак така реакція росту не означає, що обидві поживні речовини обмежують біомасу фітопланктону в польових умовах. Це обумовлено двома причинами. Проста причина полягає в тому, що світло як додатковий ресурс для росту, рідко адекватно контролювалося в таких експериментах, тоді як у водоймах з високою евтрофністю воно часто є обмежувальним ресурсом. Інша причина полягає в тому, що навіть якщо додавання обох поживних речовин призводить

до збільшення біомаси, зворотне не застосовується: якщо одна з двох поживних речовин мінімізована, кількість біомаси, яка може утворитися, не може перевищувати кількість, що підтримується цією поживною речовиною. У польових умовах це вимагає не лише зменшення навантаження, але й того, щоб водообмін також призвів до експорту відповідної поживної речовини (включаючи планктон та детрит, що його містить) з водойми.

Швидкість поглинання розчиненого, біодоступного азоту (N) і фосфору (P) складає $<3\text{--}10$ мкг/л для DIP (розчиненого неорганічного фосфору) та $<100\text{--}130$ мкг/л для DIN (розчиненого неорганічного азоту). За цих умов обмеження може коливатися між азотом та фосфором, оскільки імпульси поживних речовин досягають водойми ззовні або в результаті процесів рециркуляції, таких як деградація біомаси, а поглинання фітопланктоном знижує їхню концентрацію. Однак це не є колімітуванням азотом та фосфором у строгому сенсі, а скоріше послідовним зміщенням лімітуючих факторів. Цей механізм був названий послідовним колімітуванням Saito et al. [103] або серійним колімітуванням Harpole et al. [104] і узгоджується із законом Лібіха про обмеження однієї поживної речовини за раз.

Закон Лібіха, розроблений для удобрення в сільському господарстві з метою підвищення врожайності сільськогосподарських культур у середині 19 століття, має довгу історію дискусій щодо його застосовності у водній екології. De Baar [105] простежив це з особливим акцентом на обмеженні процесів росту. Dolman and Wiedner [106] показали: при застосуванні закону Лібіха не до процесів, а до біомаси (в сільськогосподарській термінології до врожайності чи запасів) він має місце. Аналізуючи три великі набори даних з Німеччини та США, ці автори наголошують на вирішальній ролі внутрішньоклітинних концентрацій поживних речовин (клі-

тинної квоти) для росту та пропонують роль співвідношень поживних речовин, усереднених з часом, щоб вказати, «яка поживна речовина, найімовірніше, матиме нижчу клітинну квоту».

Навіщо тоді проводити експерименти з додавання поживних речовин? Для управлінських рішень визначення послідовного або серійного колімітування не є релевантним, оскільки часові рамки коливального обмеження набагато менші (дні-тижні), ніж часові рамки планування та впровадження політики та технічних заходів (роки-десятиліття). Заходи з відновлення, найімовірніше, будуть ефективними, якщо вони спрямовані на поживну речовину, яка має найвищу ймовірність ефективного зменшення загальної біомаси фітопланктону та, отже, цвітіння ціанобактерій, незалежно від того, яка поживна речовина наразі є лімітуючою [107].

Дослідження обмеження поживних речовин у польових популяціях є важливим для розуміння домінування видів, оскільки відмінності між таксонами фітопланктону у швидкості поглинання поживних речовин є вирішальними для результату конкуренції між ними. Тому цінною науковою метою експериментів з додавання поживних речовин до польових популяцій у мікро- або мезокосмосі є з'ясування того, які таксони є головними конкурентами за лімітуючий(і) ресурс(и) та зрештою домінують, як за умови суворого обмеження поживних речовин, так і у відповідь на додавання N, P або обох, або дослідження того, як імпульсне додавання поживних речовин може сприяти різноманітності видів (піонерами якого були, наприклад, Tilman et al. [108] та Sommer [109]). Такі експерименти особливо цінні, якщо їхня розробка включає оцінку обмеження світла, як це зроблено, наприклад, Maberly et al. [110] та Kolzau et al. [79]. Ця мета вимагає диференціації швидкостей росту, що спостерігаються в експериментах, за видами або родами. Але більшість опублікованих

експериментів з додавання поживних речовин обмежуються параметром об'ємної біомаси, зазвичай хлорофілом-а, а диференціація за таксонами, як це зроблено Müller and Mitrović [111], є рідкісною.

Як наслідок, експерименти з додавання поживних речовин можуть дати уявлення про чинники видового складу, включаючи домінування ціанобактерій або навіть результат конкуренції між генотипами, що продукують ціанотоксини, та тими, що їх не продукують. Для прийняття управлінських рішень щодо поживних речовин, які потрібно зменшити, з метою контролю цвітіння ціанобактерій, ні співвідношення N:P, ні експерименти зі збагаченням поживними речовинами не додають інформації. Для контролю трофічного стану та стримування цвітіння навряд чи доречно визначати, яка поживна речовина наразі обмежує біомасу фітопланктону: достатнє зменшення однієї поживної речовини зробить її обмежувальною, незалежно від того, яка з них була обмежувальною до зменшення навантаження [107]. Ключовим критерієм є те, що достатнє зменшення є можливим.

2.2.1.6 Критерії вибору N або P для контролю цвітіння

Немає сумнівів, що для загального захисту навколишнього середовища бажано зменшити навантаження як надлишкового N, так і P на навколишнє середовище. Тим не менш, для досягнення мети пом'якшення цвітіння ціанобактерій, що має значення для здоров'я, у конкретній водоймі може бути необхідним встановити пріоритет на N або P. Ключовим критерієм для конкретного водойми є можливість досягнення достатньо сильного скорочення для обмеження біомаси. Для фосфору це досягається у все більшій кількості випадків, зокрема шляхом контролю точкових джерел стічних вод. Хоча додавання необхідних кроків до очищення стічних вод стало можливим для контролю відповідних точкових джерел

фосфору, зменшення навантаження азоту зі стічних вод може бути більш дорогим [112], хоча методи все частіше розробляються та впроваджуються [113].

Контроль навантаження поживними речовинами з неточкових джерел, зокрема з сільського господарства, загалом є складнішим [14], оскільки це вимагає співпраці та дотримання вимог більшої кількості зацікавлених сторін, часто з протилежними інтересами, у водозбірному басейні.

2.3 Критерії для вирішення проблеми фосфору або азоту та для «подвійної стратегії», що стосується обох

Одним з аргументів на користь необхідності подвійної стратегії зменшення фосфору та азоту є нездатність достатньо зменшити зовнішнє навантаження фосфору. Однак, якщо відновлення шляхом зменшення навантаження фосфору не було успішним, ключове питання полягає в тому, чи є шанси на достатньо виражене зменшення навантаження азоту. Ще один аргумент полягає в тому, що внутрішнє навантаження фосфору перешкоджає досягненню цільових концентрацій ТР, які ефективно обмежують біомасу, тобто фосфору, що циркулює всередині води та анаеробних осадів. Однак питання полягає в тому, чи це внутрішнє навантаження справді головним чином зумовлене окисно-відновним вивільненням успадкованого фосфору, чи мінералізацією свіжоосадженої органічної речовини. Hupfer and Lewandowski [49] підтримують парадигму, що виснаження кисню призводить до вивільнення фосфору. Ці автори показують, що в багатьох випадках мінералізація насправді є основним джерелом внутрішнього навантаження. Це має важливі причинно-наслідкові наслідки, оскільки як тільки зовнішнє навантаження знижується до рівнів, що ефективно зменшують первинне виробництво, залишається менше органічної речовини для осадження та роз-

кладання. Перш ніж зробити висновок, що фосфор не може бути достатньо зменшений через високе внутрішнє навантаження, важливо зрозуміти механізми, які спричиняють вивільнення фосфору, та значення окисно-відновних умов для цього процесу.

Ще один аспект, обговорений Conley et al. [67], полягає в тому, що коли контроль фосфору успішний, а біомаса суттєво зменшується, це може призвести до того, що більше азоту «залишиться» та скинеться з водойми. Як наслідок, зменшення лише фосфору може призвести до того, що більше азоту досягне водних екосистем нижче за течією. Однак, чи так це, і якщо так, то чи викликає це негативні наслідки, критично залежить від умов у відповідних водоймах нижче за течією. Обидва аспекти вимагають ретельної оцінки кожного окремого випадку.

2.3.1 Вплив азоту на водойму

На відміну від зменшення навантаження фосфору, історії успіху заходів щодо зменшення навантаження азоту, мало відомі [114]. Одним із них є випадок Müggelsee в Берліні, Німеччина, яке є мілководним і піддається значним внутрішнім навантаженням фосфору з осаду влітку внаслідок десятиліть інтенсивного сільського господарства вище за течією. В результаті реструктуризації сільського господарства після возз'єднання Німеччини внесення добрив зменшилося, що призвело до суттєвого зменшення навантаження азоту та, через денітрифікацію в озері, до фаз обмеження азоту тривалістю близько 100 днів наприкінці літа. Як наслідок, біомаса ціанобактерій скоротилася на 89% порівняно із середнім показником за 1980-ті роки, що цікаво, без переходу до діазотрофних таксонів, таких як *Aphanizomenon sp.* [114]. Це демонструє, що суттєве зменшення навантаження азоту може

призвести до концентрацій азоту в озері, які є достатньо низькими, щоб ефективно обмежити цвітіння ціанобактерій. Натомість, одночасне зменшення навантаження фосфору в цьому озері було компенсовано високим внутрішнім навантаженням, яке, ймовірно, залишатиметься високим протягом кількох наступних років, тобто доки водообмін не виведе достатню кількість фосфору з системи.

До водойм, на які варто зосередитися з азотом, належать ті, в яких азот вже є лімітуючим або концентрації не набагато перевищують потенційно лімітуючий рівень. Це робить подальше зниження реалістичним варіантом, що типово для багатьох мілководних водойм наприкінці літа. Kolzau et al. [79] пропонують угоди з фермерами у водозбірному басейні щодо визначення часу внесення добрив або гною таким чином, щоб стік та вимивання з сільськогосподарських ґрунтів мінімізувалися протягом сезону росту ціанобактерій. Chorus and Spijkerman [75] детально обговорюють перспективи контролю евтрофікації шляхом зменшення навантаження азотом.

У деяких ситуаціях, коли внутрішнє навантаження фосфору внаслідок вивільнення редокс-чутливого зв'язаного фосфору з осадів є відповідним його джерелом, підтримка певної кількості нітратів у воді над осадом може бути навіть корисною. Steinman and Spears [115] наголошують на зв'язку внутрішніх процесів циклу азоту та фосфору через роль нітратів у редокс-чутливому вивільненні фосфору. Добре відомо, що гіполімічні концентрації нітратного азоту $> 0,5$ мг/л ефективно пригнічують вивільнення фосфору з осадів, підтримуючи достатньо високий окисно-відновний потенціал на поверхні осаду. Andersen [116] показав це на даних з дев'яти данських озер, в яких навіть в аноксичній гіполімії не спостерігалось вивільнення фосфору, якщо концентрації нітратного азоту були в діапазоні 1 мг/л. Для озер без термічної стратифікації він повідомляє про поріг нітратного азоту

0,5 мг/л, нижче якого вивільнення фосфору може відбуватися, навіть якщо вода була добре насичена киснем. Це можливо, оскільки нітрати дуже ефективно транспортують кисень у проміжну воду [117]. Salonen et al. [88] показують виражені гіперболічні криві для концентрацій як TP, так і TN у воді біля осадових порід озера Весіярві відносно концентрації нітратного азоту: концентрації як TP, так і TN значно зросли після виснаження нітратів. Шаузер та ін. [118] також обговорюють це для озера Тегель. Однак тематичні дослідження для обох цих озер підтверджують вищезгадану оцінку Hupfer and Lewandowski [49] про те, що редокс-чутливе вивільнення може бути незначним джерелом фосфору порівняно з мінералізацією фосфору, зв'язаного у великій кількості біомаси, що утворюється в озері на основі зовнішніх джерел фосфору.

Загальна екологічна оцінка навмисного додавання нітратних продуктів для пригнічення внутрішнього навантаження фосфором [119] може бути сумнівною (можливо, якщо не буде продемонстровано його споживання шляхом денітрифікації). Однак наявний досвід показує, що використання нітратів для окислення осаду може бути варіантом за умови гарного розуміння відповідної системи осад-вода та її поживних речовин. Зокрема, перш ніж розраховувати на нітрати для пригнічення внутрішнього навантаження фосфором, важливо оцінити релевантність редокс-чутливого вивільнення фосфору порівняно з вивільненням фосфору через мінералізацію.

2.3.2 Вплив азоту нижче за течією

У водоймах, які раніше були обмежені азотом влітку, зменшення біомаси шляхом зниження концентрації трифосфатів може призвести до того, що розчинений азот потім «залишиться» фітопланктоном; також, менше виробництво біомаси призводить до меншої кількості органічної речовини,

доступної для денітрифікації. Як наслідок, більше азоту експортується до екосистем нижче за течією. Це питання розглядається Paerl et al. [120] на прикладі річки Neuse, де зменшення фосфору вище за течією призвело до збільшення біомаси фітопланктону нижче за течією в естуарних та прибережних водах, які раніше були обмежені азотом. Тому важливим критерієм для «подвійної стратегії» є можливий вплив дисбалансу у зменшенні азоту та фосфору нижче за течією.

Численні докази свідчать про те, що, за деякими винятками, більшість прибережних та естуарних вод наразі обмежені азотом (Howarth and Marino [121] або Malone and Newton [122]). Однак, як обговорювалося вище для лімнетичних систем, зниження навантаження фосфору до достатньо низьких рівнів може призвести до обмеження надходження фосфору також у прибережні води, особливо там, де швидкість водообміну висока, і таким чином фосфор розбавляється або виноситься, включаючи той, що адсорбується в осадових породах і ресуспендується під час сильних вітрів та штормів. У деяких прибережних зонах шанси на успіх управлінських заходів для досягнення суворого обмеження надходження поживних речовин можуть бути вищими для фосфору, ніж для азоту, лише через різке збільшення навантаження азоту порівняно з навантаженням фосфору. Розглядаючи навантаження азоту в прибережних районах, Malone and Newton [122] наводять прогнози на 2050 рік про подвоєння глобального надходження азоту в океани порівняно з 1990 роком через збільшення використання синтетичних добрив (особливо в Азії). Statham [123] показує, що атмосферні осадки є важливим джерелом, на яке припадає 15–50% навантаження азоту в досліджуваних естуаріях. Нормативні акти та управлінські заходи, встановлені в багатьох країнах протягом останніх десятиліть, які були ефективними здебільшого для зменшення навантаження фосфору, демонструють успіх також для дея-

ких прибережних вод, як обговорювали Howarth and Marino [121] для естуаріїв Північного моря та затоки Лахольм у Швеції.

Важливим аргументом на користь контролю евтрофікації шляхом обмеження навантаження азоту є те, що денітрифікація може назавжди видалити азот з водних систем в атмосферу у вигляді N_2 . Це стосується як прісноводних, так і морських систем: частка азоту, яка перетворюється на N_2 , оцінюється в 40–50% для північної частини Мексиканської затоки, 25% для Великого Бар'єрного рифу, 42–96% для Балтійського моря, 40–42% для північної частини Адріатичного моря та 40% для Чесапікської затоки [122]. Фосфор також може бути ефективно втрачений через поховання в осадових породах: у відкладеннях з низькою солоністю відповідна частка фосфору може бути назавжди зв'язана в нерозчинному вівіаніті [124]. На мілководді, де відбувається повторне суспендування осаду, адсорбований фосфор (P), може бути ремобілізований через турбулентність, спричинену вітром. Тим не менш, у своєму огляді затримки поживних речовин у прибережних районах Балтійського моря Carstensen et al. [124] показують, що в деяких естуарних регіонах видалення фосфору шляхом поховання в осадових породах є більш вираженим, ніж втрати азоту (N), як через поховання органічної речовини, так і через денітрифікацію. Втрати як азоту, так і фосфору з освітлених прибережних зон також сильно залежать від часу затримки води, тобто перенесення у відкритий океан.

Таким чином, підвищена концентрація азоту у стічних водах водойми, що зазнає оліготрофікації через зменшення навантаження фосфором, може призвести до посилення евтрофікації нижче за течією. Це сильно залежить від умов у водоймах нижче за течією: якщо фосфор вже є лімітуючим у них, додатковий азот не повинен мати ефекту. Якщо концен-

трації азоту значно перевищують будь-яку ймовірність обмеження біомаси, незначне збільшення їх через оліготрофікацію вище за течією також не повинно мати ефекту. Крім того, це не повинно мати жодного впливу, якщо стічні води з водойми вище за течією протікають через водно-болотні угіддя з масовою денітрифікацією. Тому важливо проводити оцінки для конкретних місць у більшому масштабі, враховуючи вплив заходів, спрямованих на боротьбу з цвітінням у конкретній водоймі вище за течією, на низхідний регіон.

2.3.3 Оцінка кожного окремого випадку

Зростаючий досвід оліготрофікації показує, що як для озер, так і для прибережних районів, осади в процесі відновлення пізніше можуть знову стати поглиначем, а не джерелом фосфору [8, 125]. Це можливо за умови, що зовнішнє навантаження достатньо зменшено, а час перебування води не надто високий. Steinman and Spears [115] показують, що концентрації фітопланктону в осаді багатьох озер досить схожі в широкому трофічному спектрі: вони підвищені лише в деяких евтрофних озерах. Ці автори рішуче наголошують на необхідності «аналізів, специфічних для кожного озера, для визначення найкращої стратегії управління; універсальний підхід приречений на провал». Lewis and Wurtsbaugh [107] всебічно обговорюють ситуації, в яких ймовірно обмеження загальної біомаси фітопланктону азотом, і наголошують, що в більшості випадків обмеження навантаження фосфором є «найперспективнішим інструментом управління», а також визнають роль обмеження азоту у водоймах, насичених фосфором.

У сукупності сучасний стан знань показує, що обмеження лише однієї поживної речовини є дуже ефективним, якщо її концентрації знижені до достатньо низьких, як для

прісноводних, так і для морських систем. Однак, чи можна досягти таких цільових концентрацій у бажані терміни, і чи ймовірний негативний вплив на екосистеми нижче за течією, залежить від конкретних умов. Загалом, вимога зменшення навантаження обома поживними речовинами може розвивати доступне фінансування і тим самим збільшувати ризик того, що ні заходи щодо зменшення азоту, ні щодо фосфору не будуть достатньо ефективними для зниження концентрації до достатньо низького рівня та стійкого обмеження біомаси фітопланктону.

Тому пропонується доповнити заклик до «подвійної стратегії» закликом базувати її на оцінках кожного окремого випадку, які включають не лише оцінку технічної, політичної та соціальної доцільності досягнення достатньо низьких цільових концентрацій, але й впливу на екосистеми нижче за течією.

2.4 Зміни в популяціях ціанобактерій внаслідок оліготрофізації

Специфічним аспектом трофічних змін є зниження трофічного стану, що призводить до більш прозорої води. Це (повторно) відкриває середовища існування для металімніонних, планктонних та бентосних ціанобактерій. Слід обговорити, чим виклики, які вони створюють для оцінки ризику для здоров'я людини, відрізняються від викликів епілімніонних ціанобактерій.

2.4.1 Зникнення та повторна поява *Planktothrix rubescens* у металімніоні

Planktothrix rubescens є найвизначнішим та найкраще вивченим прикладом. Більшість штамів цього виду виро-

бляють мікроцистини [126, 127], а щільні популяції зазвичай зустрічаються в мезоевтрофних, глибоких, стратифікованих озерах, переважно в металімніоні (між 10 та 20 м) [128]. Цей вид, адаптований до низької освітленості, може ефективно використовувати дуже низьку інтенсивність зеленого світла на цих глибинах, а також адаптуватися до змінних умов освітлення за допомогою регуляції плаваючості [128-130].

Поява *P. rubescens* тісно пов'язана з трофічним станом. Він з'явився в багатьох раніше оліготрофних глибоких озерах, таких як озеро Mondsee, озеро Zürich та інших пери- та субальпійських озерах, коли вони переходили від оліготрофних до мезотрофних [131-133]. Однак з подальшою евтрофікацією *P. rubescens* зник через брак світла в металімніоні, спричинений високою епілімнічною біомасою [134]. У періоди найвищого трофічного стану цих озер інші ціанобактерії, такі як *Microcystis*, *Aphanizomenon* та *Dolichospermum*, а також зелені або діатомові водорості, були зареєстровані як домінантні таксони в епілімніоні (наприклад, Chiemsee [135], озеро Zürich [131], озеро Baldegg [133], Lac du Bourget [136]). Оскільки успішні заходи управління щодо зниження трофічного стану призвели до повернення вищої прозорості, епілімніонні ціанобактерії зникли, а *P. rubescens* (знову) з'явилася в багатьох із цих озер, процес, який Jacquet et al. [129] назвали «парадоксальним результатом» відновлення озера.

P. rubescens може розмножуватись при тимчасово нижчих концентраціях фосфору, оскільки, як і інші ціанобактерії, вона може ефективно компенсувати нижчі концентрації фосфору в епілімніоні, накопичуючи фосфор значно більше, ніж потрібно, та/або виділяючи лужну фосфатазу [137]. Однак, головним чином, вона отримує вигоду від зазвичай вищих концентрацій поживних речовин в

металімніоні порівняно з епілімніоном. У фазі зниження концентрацій фітопланктону (ТР) *P. rubescens* досягала біооб'ємів до ~ 10 мм³/л у металімніоні та домінувала в загальній біомасі фітопланктону. Це змінилося, як тільки загальний фосфор (ТР) знизився нижче 10 мкг/л, і внаслідок цього *P. rubescens* знизився до біооб'ємів < 1 мм³/л або навіть був відсутній [128,132,136,138]. Під час зимового перемішування водою *P. rubescens* може розсіятися по всій товщі води або, після того, як перемішування стихає, він може навіть утворювати густі поверхневі цвітіння, що робить воду насичено червонувато-коричневою [139], і в яких концентрація мікроцистину може сягати > 30 мг/л [140, 141]. У металімніоні концентрації мікроцистину зазвичай набагато нижчі, а зареєстровані значення рідко перевищують 10 мкг/л [142].

Там, де концентрація ТР становить близько або трохи вище 10 мкг/л, чисельність *P. rubescens* може суттєво змінюватися між роками, включаючи періодичну відсутність, як, наприклад, в озері Lac du Bourget та Ammersee [136,143]. Така річна мінливість пояснюється коливаннями прозорості води, а отже, співвідношення евфотичних глибин до глибин перемішування $Z_{eu}:Z_{mix}$. Навпаки, постійно підвищена біомаса *P. rubescens* пояснюється змінами в характері стратифікації та перемішування через зміну клімату. Протягом останніх десятиліть, наприклад, у Цюрихському озері, роки з неповним перемішуванням стали частішими, що дозволило *P. rubescens* збільшити свою популяцію, оскільки більше клітин виживають як інокулят для популяції наступного сезону, тоді як голоміксис сильніше зменшує щільність клітин через вищий гідростатичний тиск у глибоких шарах води [39, 144]. З іншого боку, зменшення перемішування також може призвести до виснаження епілімніону поживними речовинами через се-

диментацію і, таким чином, до зниження чисельності *P. rubescens*, як це спостерігалось в озері Garda [40]. Вищі температури на початку року і, отже, більш ранній початок стратифікації сприяють *P. rubescens* у Mondsee [128] та Женевському озері [145].

Сучасний стан знань про умови, сприятливі для *P. rubescens*, показує, що в багатьох глибоких, термічно стратифікованих озерах і водосховищах комбінований вплив зміни концентрації поживних речовин та кліматично зумовлених змін у моделях стратифікації може працювати в обидва боки, тобто або сприяти, або перешкоджати поширенню цього виду. Для управління та використання водних об'єктів, особливо для забору сирової води для виробництва питної води, це означає, що популяції металімнетичного фітопланктону необхідно ретельно спостерігати, щоб коригувати глибину забору та/або очищення води. Зростаюче розуміння комбінованого впливу стабільності стратифікації, прозорості води та концентрації поживних речовин може дозволити розробку моделей, які можуть передбачати зростання або зменшення популяції цього виду в таких водоймах [146].

2.4.2 Бентосні та планктонні ціанобактерії

Часто повідомляється про збільшення частоти виникнення та поширення бентосних (токсичних) ціанобактерій, хоча частково це сприйняття може бути пов'язане зі зростанням обізнаності, спричиненого отруєнням собак, яке зазвичай привертає широку увагу громадськості [147]. На відміну від планктонних ціанобактерій, масовий розвиток яких пов'язаний з вищими трофічними рівнями, бентосні ціанобактерії часто зустрічаються в річках та озерах з чистою водою [148], де світло може проникати на дно, дозволяючи,

наприклад, рости макрофітам *Phormidium* (*Microcoleus*), які забезпечують поверхню для епіфітних ціанобактерій. Мобілізація поживних речовин із супутніх бактерій та грибів може дозволити бентосним ціанобактеріям покривати великі площі русел річок [147].

Перехід від планктонного до бентосного стану в процесі покращення якості води та підвищення прозорості був показаний для великих європейських річок, таких як Луара та Дунай [149,150]. Дані з річки Луара вказують на збільшення кількості *Phormidium* на деяких ділянках [151]. *Phormidium* (включаючи синонімічні таксони [152]) – це поширена у всьому світі, переважно бентосна та часто токсична ціанобактерія, виявлена у багатьох річках, наприклад, у Новій Зеландії [147], Франції [148] та Каліфорнії [153].

Потенційно токсичні бентосні ціанобактерії, такі як *Phormidium*, *Microcoleus*, *Geitlerinema*, *Oscillatoria* або *Microseira wollei*, також виявлені в озерах та водосховищах, якість води в яких покращилася з евтрофної до мезо- або оліготрофної [154-156]. Lowe [157] визначив літораль оліготрофних озер з достатньою кількістю світла як бажане середовище існування бентосних ціанобактерій. Як і у випадку з бентосними ціанобактеріями в річках, інформація про чисельність бентосних ціанобактерій півстоліття тому, до евтрофікації, була недостатньою. Прикладами є дві німецькі водойми зі значно зниженим навантаженням фосфору з 1980-х років, які зараз досягли оліго- або мезотрофного стану. При тому що планктонні ціанобактерії рідко зустрічаються, обидва озера зараз демонструють постійну чисельність бентосних ціанобактерій. У водосховищі Wahnbach (яке використовується як джерело питної води) контроль евтрофікації призвів до різкого скорочення популяції *P. rubescens*, але згодом спостерігалися спорадичні епізоди заселення літоралі ціанобактеріями, що продукують геосмін, на глибині від 1 до

11 м [158]. В озері Tegel (Берлін) макрофіти повторно колонізують літораль в результаті підвищення прозорості води. Але у 2017 році планктонну *Tychonema*, що продукує анатоксини, було виявлено в пучках водяного моху (*Fontinalis sp.*) після епізоду отруєння собак [159], і з того часу це призводить до повторних випадків загибелі собак.

Після таких випадків бентосні ціанобактерії привернули особливу увагу. Момент їхньої першої появи та умови, що сприяли їх чисельності, не можуть бути з'ясовані ретроспективно. Хоча оптимальні умови освітлення, безумовно, важливі, гідрофізичні умови, такі як відшарування занурених макрофітів, спричинене штормами, або коливання рівня води у водосховищах, можуть додатково впливати на їхню чисельність. Зокрема, на те, чи з'являються вони в тих частинах водойми, де можуть бути присутні люди або домашні тварини.

2.5 Як трофічні та кліматичні зміни впливають на ризики для здоров'я від ціанотоксинів?

Ризики для здоров'я від цвітіння ціанобактерій залежать від рівня біомаси, якого вони досягають, та від вмісту різних типів токсинів у цій біомасі. Вміст токсинів, у свою чергу, залежить від таксономічного складу цвітіння, оскільки потенціал синтезу певних типів токсинів дуже варіюється між таксонами, видами та родами ціанобактерій. Деякі типи токсинів, такі як мікроцистини, виробляються великою різноманітністю таксономічно віддалених таксонів, тоді як кількість та різноманітність таксонів, які потенційно продукують циліндропермопсини, значно нижчі. Добре описані [160, 161] різні специфічні комбінації умов навколишнього середовища, які сприяють поширенню та домінуванню певних таксонів. Однак, для визначення ймовірних типів та концентрацій

токсинів вони в кращому випадку дозволяють робити оцінки найгіршого випадку на основі верхнього діапазону відомих співвідношень токсинів/біомаси. Це пояснюється тим, що таксономічна категорія «вид» охоплює ряд різних генотипів, які можуть значно відрізнятися за вмістом вторинних метаболітів, включаючи ціанотоксини [142,162-164].

Фактори, що визначають вміст токсинів і концентрацію токсинів, діють на різних рівнях регуляції. Вплив доступності поживних речовин на вміст токсинів у клітинах обговорюється, зокрема, для N та пептидних токсинів, мікроцистинів. Однак на рівні розрізнення між генотипами досі погано зрозуміло, які умови навколишнього середовища сприяють тому, які генотипи продукують певні ціанотоксини. Тому, як наслідок, вплив змін умов навколишнього середовища на домінування генотипів з продукцією певних токсинів та без неї досі залишається значною мірою неясним. Розуміння того, чому певні генотипи зі специфічними метаболітами домінують за певних умов, вимагає ширшого підходу, включаючи широкий спектр вторинних метаболітів у ціанобактеріях, які синтезуються подібними шляхами та, можливо, мають подібні функції у штаммах-продукентах. Досі залишається загадкою, яку конкурентну перевагу деякі таксони ціанобактерій отримують від метаболічно затратного виробництва величезної різноманітності вторинних метаболітів. Вірогідно, токсичність для хребетних є радше збігом обставин, ніж результатом еволюційного відбору — ціанобактерії виробляли мікроцистини задовго до того, як хребетні еволюціонували [165]. Слід обговорити ключові групи ціанотоксинів, зокрема чотири основні групи, для яких ВООЗ надала додаткові рекомендовані значення у 2020 році [10]. Доцільно пояснити міркування, наскільки вони важливі для оцінки наслідків, які спостережувані концентрації *in situ* можуть мати вплив на здоров'я людини. Цікаво визначити, як вид переміщується

ся до металімнетичних та бентосних середовищ існування, внаслідок оліготрофікації та які це обумовлює ризики впливу ціанотоксинів на людину.

2.5.1 Вплив змін у доступності ресурсу на концентрації ціанотоксинів

Відмінності у продукції токсинів між окремими генотипами додають все більше складності до розуміння появи токсинів у водоймах. Це обмежує прогнозування концентрацій токсинів *in situ* від рівнів біомаси видів-продукентів до оцінок найгіршого випадку. Багато досліджень утримуються від розбиття таксономічної ідентифікації нижче рівня роду через труднощі розрізнення та ідентифікації видів (а також постійні зміни в таксономії [152]). Для вивчення появи токсинів важлива ще більша диференціація нижче рівня виду. Тому, що в більшості потенційно токсигенних видів генотипи з генами та без генів для виробництва специфічних метаболітів співіснують та спільно зустрічаються в природних популяціях. Розмежування лише між токсигенними та нетоксигенними генотипами, ймовірно, є надмірним спрощенням для розуміння динаміки концентрацій токсинів.

Токсигенні генотипи, тобто ті, що мають функціональні гени для біосинтезу певного токсину, можна додатково поділити на клони або клональні комплекси зі специфічним метаболомом (тобто такі, що продукують окремі структурні варіанти токсинів та інших пептидних метаболітів), а також, найімовірніше, за певними діапазонами клітинної квоти (тобто кількістю окремих структурних варіантів на клітину).

У низці досліджень оцінювалася різноманітність генотипів у природних популяціях, яка показує, що загалом співіснують як численні токсигенні, так і нетоксигенні ге-

нотики, які часто неможливо розрізнити за допомогою звичайного аналізу, такого як світлова мікроскопія [23,166-168]. Однак більшість цих досліджень відображають лише знімки окремих або кількох популяцій, тоді як динаміка виникнення генотипів описується рідко [169,170-173]. Ще менше досліджень розглядали конкуренцію між генотипами, і якщо так, то в більшості випадків зосереджувалися лише на одному токсичному та одному нетоксичному штамі. Наскільки відомо, не було опубліковано жодних досліджень щодо конкуренції кількох токсичних та нетоксичних генотипів в експериментальній системі, складність якої наближається до природних систем. Будь-яка екстраполяція результатів, отриманих з експериментальної установки низької складності, наприклад, спільного культивування одного токсичного та одного нетоксичного штаму, ризикує бути передчасною.

2.5.1.1 Клітинний рівень вмісту та біосинтезу пептидів

Для найнижчого рівня, а саме генетичного фону [174] та клітинної регуляції біосинтезу пептидів, доступна велика кількість досліджень. Діапазон коливається від традиційних досліджень культури до новіших молекулярних підходів, що зосереджені на транскрипційній відповіді, наприклад, на інтенсивність світла [175], доступність заліза [176] або наявність поживних речовин [177]. Як було виявлено, умови росту впливають на біосинтез токсинів. Тому різні дослідження не показують узгоджені результати. Вони різняться між видами, штамми та експериментальними умовами, показуючи, що стрес через обмеження ресурсів або температуру може призвести до більшої або меншої кількості мікроцистину, виробленого на клітину. Більше того, було проведено небагато експериментів з безперервними

або напівбезперервними культурами, і лише в них обмеження є постійним і чітко зосередженим на одному ресурсі. Тоді як у пакетних культурах умови (зокрема, щільність потоку фотонів) змінюються зі збільшенням щільності клітин.

Однак, результати цих численних досліджень культур дозволяють зробити деякі загальні висновки. Для мікроцистинів та циліндроспермопсинів мінливість вмісту токсинів у відповідь на експериментальні умови рідко перевищує коефіцієнт 2–4 [142, 162]. Більшість досліджень погоджуються з висновком щодо відсутності фактора або умови росту, які повністю пригнічують вироблення токсинів (за деякими винятками [162]). Це узгоджується зі спостереженням, що вироблення мікроцистинів пов'язане зі швидкістю росту [178]. Встановлене разуче відрізняється від регуляції вироблення вторинних метаболітів у нитчастих грибах, де велика частка кластерів генів мовчить за певних умов [179], а вироблення вторинних метаболітів підлягає складній регуляції, включаючи епігенетику [180]. Отже, продукція токсинів штамом ціанобактерій зазвичай призводить до вмісту токсинів у порівняно вузькому діапазоні, який, здається, є штамоспецифічним. Це означає, наприклад, що один штам продукує мікроцистини з клітинною квотою 5–20 фг/клітину (фг – **фемтограм**, одна квадрильйонна частина грама 10^{-15} г), тоді як в іншому штамі того ж виду діапазон становить 50–200 фг/клітину. Наявність кластерів генів біосинтезу, таких як тсу-кластер, у штамі, який не продукує мікроцистини, підтверджена лише для штамів з мутацією в кластері генів [126]. Майбутні дослідження різних факторів, що впливають на продукцію токсинів ціанобактеріями, найімовірніше, не дадуть результатів, які б принципово спростували те, що було виявлено в сотнях попередніх досліджень.

У новішій галузі екологічної стехіометрії вміст мікроцистинів у клітинах розглядається в ширшому контексті

аналізу впливу доступності поживних речовин на відносний атомний склад біомаси, підкреслюючи, що азот становить 14% молекулярної маси мікроцистинів. Таким чином, обмеження азоту повинно зменшувати вміст мікроцистинів у клітинах. І справді, низка лабораторних досліджень культур це підтверджує [22,181,182]. Однак інші доводять протилежне. Наприклад, Peng et al. [183] повідомляють про обернену залежність середнього вмісту мікроцистинів на клітину від концентрації N з експериментів при 20–30 °C, але не при нижчих температурах.

Brandenburg et al. [184] провели метааналіз багатих на азот токсинів у ряді прісноводних та морських видів на основі 37 опублікованих лабораторних досліджень культур вмісту токсинів у клітинах у відповідь на обмеження азоту та фосфору. Автори дійшли висновку, що «реакції багатих на азот токсинів на обмеження поживних речовин були менш послідовними, ніж повідомлялося раніше». Вміст токсинів у клітинах зменшився лише приблизно на 60% при обмеженні азоту, і це було статистично значущим лише при об'єднанні даних усіх 37 досліджень щодо всіх токсинів та всіх прісноводних і морських типів. Для 24 досліджень лише мікроцистинів крайні значення коливалися від майже 3-кратного зниження до майже 3-кратного збільшення. Хоча деяке зниження було помітно в даних 11 з цих досліджень, це не було статистично значущим. Крім того, три з цих досліджень показали збільшення, а близько 10 не показали жодної реакції вмісту мікроцистинів у клітинах на зміни доступності азоту. Brandenburg et al. [184] також оцінили 16 досліджень, що стосувалися впливу обмеження фосфору на вміст мікроцистинів у клітинах. І тут вони виявили більш виражені реакції із загальним збільшенням на 88% і лише два дослідження показали зниження. Ще одним важливим результатом цього метааналізу є те, що вміст багатих на азот токсинів у кліти-

нах збільшувався або зменшувався паралельно із загальним вмістом азоту в біомасі, тобто зі співвідношеннями C:N та N:P. Цей висновок інтерпретується як відображення того, що азот переважно спрямовується на зростання популяції, а не саме на виробництво багатих на азот метаболітів.

Цей висновок підкреслює, що зосередження на метаболітах, які є токсичними для хребетних, є занадто вузьким підходом для з'ясування умов навколишнього середовища, які сприяють виробництву та вмісту ціанотоксинів у клітинах. Це стосується, зокрема, олігопептидів: було описано кілька сотень інших олігопептидів з ціанобактерій [12], всі з відносним вмістом азоту, подібним до вмісту мікроцистинів, багато з яких мають певну біоактивність, принаймні продемонстровану *in vitro* [185]. Розширення перспективи за межі мікроцистинів, щоб охопити лише багаті на азот вторинні метаболіти, свідчить про те, що наявність розчиненого неорганічного азоту (нітрату, сечовини або аміаку) навряд чи загалом сприятиме виробленню мікроцистинів порівняно з іншими ціанопептидами. Швидше, ця ширша перспектива вимагає аналізу змін у загальному вмісті олігопептидів клітин та можливих змін у їх відносних пропорціях. Висока різноманітність ціанобактеріальних пептидів *in situ* визнається вже майже два десятиліття [186-189]. Однак, дуже мало досліджень кількісно визначали олігопептиди, відмінні від мікроцистинів [11], оскільки цей ширший підхід ускладнюється відсутністю стандартів для кількісної оцінки інших ціанопептидів. Natumi and Janssen [190] заповнили цю прогалину для кількох класів пептидів, включаючи мікроцистини, у *Microcystis* PCC 7806 та *Dolichospermum* NIVA-CYA 269/6, реєструючи відносні зміни. Показано, що вміст клітинних пептидів реагував синхронно на зміни концентрації поживних речовин.

2.5.1.2 Рівень генотипу різноманітності та домінування пептидів

Як розглядалося в роботі Suominen et al. [191], відмінності у вмісті мікроцистину між генотипами значно переважають відмінності, спричинені обмеженням ресурсів або температурою. Спільна поява генотипів з високим та низьким вмістом або відсутністю клітинного вмісту специфічних метаболітів у польових популяціях пояснює, чому квота клітин мікроцистину, виявлена в польових зразках, зазвичай у кілька разів нижча за максимальну квоту клітин, що спостерігається у деяких штамів у лабораторії [142,192]. На рівні окремих генотипів у популяціях ціанобактерій знання про рушійні сили домінування є обмеженими. У низці публікацій повідомляється про підвидову різноманітність цвітіння *in situ* утворюючих таксонів, таких як *Planktothrix*, *Microcystis* та *Aphanizomenon*, або в окремих, або в кількох водоймах [23,127,193-196] за допомогою різних схем типізації. Крім того, різноманітність генотипів вивчалася у більших географічних масштабах [127,197]. Виходячи з наявних досліджень, цілком ймовірно припустити наявність безлічі співіснуючих генотипів у будь-якому цвітінні ціанобактерій, або вважати цвітіння, утворене одним або лише кількома генотипами, винятком. Лише кілька досліджень оцінили сезонну динаміку кількох генотипів у популяціях ціанобактерій [169, 170, 173, 198] або зміни протягом років [23, 172].

В екології фітопланктону добре зарекомендували себе підходи для з'ясування чинників, що впливають на склад та домінування генотипів, на видовому рівні. Їх можна застосовувати на рівні генотипу, використовуючи молекулярні інструменти для розрізнення кількох генотипів у межах виду. Для видового рівня Litchman and Klausmeier [199] розглядають, як ознаки впливають на результат конкуренції

залежно від умов у водоймі. Мова йде про способи розмноження та виживання, температурну залежність темпів росту та реакції росту на обмеження ресурсів. Серед цих ознак дослідження відмінностей між генотипами ціанобактерій головним чином стосувалися реакції швидкості росту на температуру та ресурси.

Дані, що характеризують спорідненість до поглинання та клітинне зберігання, стали доступними з великої кількості експериментів, зібраних, наприклад, Litchman et al. [33] та Edwards et al. [77], які використовували такі дані для моделювання результатів конкуренції між видами. Такі дані рідкісні на рівні різних генотипів ціанобактерій. Диференціація на цьому рівні може бути складнішою, оскільки розмір і форма клітин вважаються «головною змінною», яка керує поглинанням ресурсів [200], але розмір і форма штамів у межах виду ціанобактерій зазвичай не виявляють різниці. Дійсно, Hesse and Kohl [201] не виявили різниці в максимальних швидкостях росту відносно світла дикого типу та мутанта *Microcystis* PCC 7806 з дефіцитом мікроцистину, вирощеного в напівбезперервних культурах. Briand et al. [202] не виявили різниці між максимальними швидкостями росту ($\mu_{\max}$) п'яти штамів *Planktothrix agardhii* (три з яких виробляють мікроцистини). Однак деякі дослідження, що стосуються видового рівня, показують, що не всі параметри спорідненості до ресурсів обов'язково корелюють з розміром і формою клітин [77,199]. Нішеве розділення морфологічно дуже схожих *Planktothrix rubescens* (червоний, металімнетичний) та *P. agardhii* (зелений, епілімнетичний) може служити прикладом. Крім того, експерименти з монокультурою різних штамів видів ціанобактерій виявили чіткі відмінності в їхніх характеристиках росту. Suominen et al. [191] повідомляють про відмінності в характеристиках росту між диким типом *Microcystis* PPC 7806 та мутантом

msu-knockout. Ці відмінності були достатньо чіткими, щоб змодельовати результат конкуренції між обома штамми за цими параметрами.

Відмінності в характеристиках поглинання поживних речовин або світла між генотипами можуть бути занадто незначними, щоб проявлятися як статистично значущі в будь-якому з перелічених вище параметрів росту, але тим не менш визначають результат конкуренції. У таких випадках експерименти зі спільного культивування можуть бути ефективнішим підходом для з'ясування їхньої відносної конкурентної сили за певних комбінацій умов росту. Або це може бути перенесення польових популяцій у мікро- або мезокосмічні культури для перевірки домінування генотипів.

Єдиним спостереженням домінування штаму, що не продукує мікроцистин, при N-імітації є дослідження Suominen et al. [202]. Результати LeBlanc Renaud et al. [204] показують, що за однакових умов спільного культивування продуцент мікроцистину може перевершити один штам, що не продукує, але не інший.

Базові дані про характеристики отримання ресурсів та конкурентну силу найкраще отримувати в стаціонарних умовах, бажано в безперервних або напівбезперервних культурах. Окрім цієї базової характеристики, також важливо протестувати імпульсні або коливаючі зміни доступності ресурсів, оскільки це, ймовірно, дозволить співіснування, як було показано на рівні конкуренції між видами [109, 205]. У природі імпульсні зміни доступності ресурсів є правилом і найімовірнішим поясненням співіснування. Briand et al. [202] протестували реакцію спільних культур штамів *P. agardhii*, спочатку вирощених у середовищі з низьким вмістом азоту, до якого потім додали нітрат. Це призвело до зміни домінування зі штаму, що продукує мікроцистин, на штам, що не продукує. У подібному експерименті з диким типом *Microcystis* та

мутантом з геном *msc*, Briand et al. [181] виявили, що один імпульс нітрату посилює вже існуюче домінування мутанта, що не продукує. Suominen et al. [191] використовували тіж ж штами дикого типу та мутанти, але у напівбезперервних культурах замість пакетних з імпульсами поживних речовин з 3-денними інтервалами. Виявлено протилежну реакцію на імпульси нітрату, тобто домінування дикого типу, що продукує, але співіснування до 30 днів у відповідь на імпульси фосфату.

Результат конкуренції між штамми зі специфічним метаболітом та без нього може бути пов'язаний або не пов'язаний з біологічною функцією цього метаболіту — він цілком може бути пов'язаний з іншими відмінностями між штамми. Наприклад, Lei et al. [22] припускають, що знижена конкурентна сила штаму, що продукує мікроцистин (за високої інтенсивності світла, низьких концентрацій N та P та низької температури), могла бути спричинена зниженням виробництвом непродукуючим штамом неідентифікованого агента. Вони обговорюють це стосовно інших публікацій, деякі з яких знайшли докази таких ефектів, а деякі — ні.

Щодо широкого спектру ціанопептидів у ціанобактеріях, справді можливо, що різні пептиди мають або подібну, або взаємодоповнюючу функцію. Briand et al. [206] обговорюють це як одну з можливих інтерпретацій своїх результатів з мікроцистинами дикого типу *Microcystis* та його мутантом. Останній містив значно вищі концентрації — до 12 разів — низки інших олігопептидів, хоча єдиною відмінністю між обома штамми була відсутність функціонуючого гена для виробництва мікроцистину. Ці автори також виявили значно вищі клітинні концентрації олігопептидів при спільному культивуванні штамів, ніж у монокультурах. Цікаво, що чистий мікроцистин-LR не був речовиною, що запускала ці реакції. Suominen et al. [191], посилаючись на експерименти

Briand et al. [202] з *P. agardhii*, припускають, що умови росту можуть не визначати результат конкуренції безпосередньо, але, можливо, опосередковано, впливаючи на виробництво (поки що не ідентифікованих) речовин.

Підсумок поточного стану знань про чинники, що впливають на склад генотипу, виглядає наступним чином.

Численні експерименти з монокультурами, в яких штами піддавалися різним обмеженням ресурсів або температур, не виявили жодних специфічних умов, які однозначно посилюють або зменшують виробництво ціанотоксинів у всьому діапазоні штамів та видів, що тестувалися. Навіть обмеження азоту, здається, мало впливає на виробництво ціанопептидів, окрім загального впливу на вміст азоту в клітинній біомасі.

У польових популяціях штами, що продукують мікроцистини, зазвичай співіснують з тими, що їх не продукують, і це спостереження підтверджується результатами експериментів зі спільного культивування, проведених з імпульсним внесенням поживних речовин, яке сприяє співіснуванню, а не домінуванню одного штаму. Гіпотеза, яку варто перевірити, полягає в тому, що це стосується також інших ціанобактеріальних олігопептидів.

Хоча всі групи ціанотоксинів включають кілька, а мікроцистини багато конгенерів, ціанобактерії, що утворюють цвітіння, часто також містять численні додаткові вторинні метаболіти, зокрема пептиди, функція яких невідома. Дослідження, зосереджені лише на виробництві мікроцистинів, ймовірно, не врахують потенційних компромісів, додаткових або замісних функцій для генотипів, що продукують.

«Хімічний перехресний зв'язок» пептидів, на який вказують результати деяких експериментів зі спільного культивування, відкриває захопливі перспективи для розуміння біологічної функції цих метаболітів. Це також стосується

можливості того, що пептидні метаболіти надають стійкості до грибків та, можливо, паразитів [207, 208].

На завершення, експерименти зі спільного культивування здаються найперспективнішим підходом для кращого розуміння функції метаболітів ціанобактерій. Однак, якщо обмежитися двома штамми, продуцентом та непродуцентом одного типу метаболіту, результат цілком може бути випадковим, а з іншою комбінацією штамів результати можуть бути іншими.

Після десятиліть досліджень, які досі не знайшли однозначної відповіді на питання про біологічну функцію ціанотоксинів, ціанобактеріальних олігопептидів та інших вторинних метаболітів, внесок у розуміння факторів, що впливають на склад генотипу, ймовірно, матиме суттєву наукову цінність сам по собі. Чи будуть такі дані корисними для планування стратегій управління, ще належить з'ясувати.

2.6 Чи можна очікувати нових ціанобактеріальних токсинів у майбутньому?

Кількість досліджень та публікацій про токсичні ціанобактерії постійно зростає протягом останніх кількох десятиліть. Аналогічно, хоча й меншою мірою, пошук природних продуктів з фармакологічним потенціалом призвів до характеристики великої кількості метаболітів ціанобактерій, близько 2000 з яких перелічені в CyanoMetDB [12]. Незважаючи на ці два досягнення, кількість ціанобактеріальних токсинів була стабільною протягом багатьох років, зокрема щодо основних груп токсинів, а не окремих варіантів токсинів. Ці групи (мікроцистини, циліндроспермопсини, анатоксини та сакситоксини) складають найбільшу частку відомих ціанобактеріальних токсинів. Окрім них, було описано кілька

окремих токсинів, таких як гуанітоксин або лінгбіатоксини. Тільки для варіантів мікроцистинів було охарактеризовано близько 280 структурних варіантів [209], і нові варіанти все ще знаходять. Нещодавно було виявлено, що один з варіантів анатоксину-а, дигідроанатоксин-а, є поширеним у багатьох зразках бентосних ціанобактерій [210], часто перевищуючи чисельність анатоксину-а.

Попередній висновок з кількох десятиліть досліджень ціанотоксинів може полягати в тому, що шанси на відкриття нової групи ціанотоксинів, які широко поширені у водних (або наземних) екосистемах, низькі. Токсичні ціанобактеріальні сполуки, які ще не відкриті, ймовірно, обмежуються таксонами ціанобактерій, які самі не є широко поширеними або які продукуються лише обмеженою кількістю генотипів більш поширених таксонів.

Прикладом нещодавно виявленого токсину з (поки що) обмеженим поширенням у регіонах є етоктоносін, полібромований похідний триптофану, який, як підозрюється, є причиною загибелі білоголових орланів та водоплавних птахів у Сполучених Штатах [211]. Бромовані метаболіти відомі переважно з морських ціанобактерій [212], тоді як галогеновані метаболіти у прісноводних ціанобактеріях зазвичай хлоровані [213]. Етоктоносін виробляється *Aetokthonos hydrillicola*, епіфітною ціанобактерією, яка морфологічно нагадує *Fischerella sp.* (зі справжнім розгалуженням) та яка пов'язана з інвазивною водною рослиною *Hydrilla verticillata*, яка поширюється по всьому південному сході Сполучених Штатів [214]. Багато біоактивних метаболітів було зареєстровано у групі ціанобактерій, до якої належить *Aetokthonos* (класично називаються «*Stigonematales*», включаючи, наприклад, *Fischerella*, *Stigonema*; [215]). Але оскільки більшість родів цієї групи не утворюють водного цвітіння, поки що лише кілька досліджень описують виробництво токсинів [216]. На-

разі етокотоноксин, здається, обмежений порівняно невеликою кількістю водних екосистем, і ще належить з'ясувати, чи досягне він ширшого поширення.

Ще однією ціанобактеріальною сполукою, яка привернула значну увагу як можливий потужний токсин протягом останнього десятиліття, є β -метиламіноранін (ВМАА), не-протеїногенна амінокислота. Низка невідповідностей у відповідних дослідженнях, зокрема щодо точності виявлення та кількісного визначення [217, 218], призвела до висновку, що ВМАА не становить ризику для здоров'я людей [219]. Це не заперечує токсичних ефектів, що спостерігаються в низці біоаналізів, де ВМАА переважно спричиняє неврологічні пошкодження. Однак, дози, застосовані в біоаналізах, були на порядок вищими, ніж те, що можна було б вважати реалістичним впливом [219]. Dunlop et al. [220] вважають необхідним отримання чітких доказів того, що ВМАА може призвести до негативного впливу на здоров'я при рівнях впливу, що відповідають його поширенню у водному середовищі та кількісно визначених за допомогою відповідних методів.

Це підкреслює загальну проблему: невизначеність того, що слід вважати токсином. У токсикології токсин визначається не лише спостереженням токсичних ефектів у біоаналізах, а й тим, що ефекти повинні бути спостережуваними при тестуванні доз, які не надто перевищують реально можливі впливи [221]. Іншими словами, багато сполук дійсно є токсичними при достатньо високих дозах. Однак, сполука може бути законно класифікована як токсин лише якщо існують шляхи впливу, які можуть спричинити токсичну дозу за реалістичних сценаріїв впливу, включаючи фактори невизначеності, що враховуються при розрахунку рекомендованих значень. Багато сполук, необхідних для здорового харчування людини, виявляють несприятливі або токсичні ефекти в дозах, що значно перевищують звичайне споживання. На-

приклад, дози вітаміну А [222] або цинку [223], які лише в 10 разів перевищують рекомендовану добову норму споживання, вже можуть призвести до несприятливих наслідків для здоров'я. Маркування ціанобактеріальної сполуки як «токсину» вимагає оцінки досвідченими токсикологами, при цьому дані про токсичність бажано оцінювати міждисциплінарною командою. Крім того, важливо розрізняти токсичність для ссавців, включаючи людей, та для водних тварин, таких як планктонні ракоподібні.

Ще один аспект полягає в тому, що ефекти *in vitro*, такі як пригнічення ферментів, токсичність для ізольованих клітин або мембран, не дозволяють зробити висновок про токсичність для цілої тварини, у якій механізми екскреції та детоксикації можуть запобігти потраплянню речовини до органів або клітин, які проявили чутливість *in vitro*. З цієї причини виведення рекомендованих значень або стандартів все ще базується на дослідженнях на цілих тваринах, проведених за стандартизованими протоколами ОЕСР (Lawton et al. [221]).

На противагу цьому, нещодавно спостерігається тенденція до «підвищення» відомих метаболітів ціанобактерій з «біоактивних» на «токсичні». Наприклад, Sieber et al. [224] описують «токсичний інгібітор хімоптрипсину», який показав токсичність у біоаналізах *Thamnocephalus* «приблизно на порядок слабшу, ніж інші ціанобактеріальні токсини». Хоча вивчення метаболітів ціанобактерій, багато з яких були виділені через їхню біоактивність [225], представляє значний інтерес, маркування як токсину слід проводити з обережністю. Аналогічно, Roy-Lachapelle et al. [226] написали: «Шкідливе цвітіння водоростей ціанобактеріального походження має потенціал генерувати сотні вторинних метаболітів, які називаються ціанотоксинами». Таким чином припускається, що будь-яка ціанобактеріальна сполука є токсином, але це просто не відповідає дійсності. З сотень вторинних метаболітів,

виявлених у цвітінні ціанобактерій, лише невелика частка є справжніми токсинами, хоча більшість сполук або класів сполук, можливо, виявилися біоактивними в різних аналізах [227, 228]. Важливо обмежити класифікацію метаболітів ціанобактерій як «токсинів» тими, вплив яких дійсно може бути потенційно шкідливим, щоб зосередити можливості охорони здоров'я на тих небезпеках, які дійсно можуть спричинити ризик для здоров'я людини.

2.7 Які концентрації ціанотоксинів фактично становлять загрозу для здоров'я людини?

Попереднє рекомендоване значення ВООЗ для мікроцистину-LR у питній воді 1 мкг/л широко використовувалося для обговорення наслідків для здоров'я концентрацій мікроцистину, виявлених у водоймах, не лише лімнологами, а й фахівцями у сфері охорони здоров'я. Коли в серпні 2014 року в питній воді Толедо, США, було виявлено концентрації до 2,5 мкг/л, протягом двох днів півмільйону споживачів було рекомендовано не пити цю воду [229]. Оптимізація очищення питної води знизила концентрації нижче 1 мкг/л, а очисні споруди пізніше були модернізовані, щоб краще справлятися з цвітінням ціанобактерій. Окрім витрат на постачання бутильованої води цьому населенню, наслідки дводенного рекомендаційного заходу «не пити», мають значний вплив на життя та доходи людей. Це порушує два загальних питання. 1) чи виправдовують ризики для здоров'я від короткочасного впливу концентрацій у нижньому діапазоні однозначних чисел такі наслідки; 2) чи не буде кращим і більш сталим варіантом негайне зосередження всього доступного фінансування на модернізації обробки води. Таким чином, інцидент висвітлив необхідність короткострокових рекомендуваних значень. Крім того, наявність токсикологічних даних про

циліндроспермопсин тепер дозволила вивести рекомендовані значення для цього токсину. У відповідь експертна група ВООЗ з хімічних речовин у питній воді переоцінила наявну інформацію та розробила додаткові рекомендовані значення для ціанотоксинів, зокрема для короткочасного впливу через питну воду та рекреацію. Тепер вони охоплюють усі чотири основні групи ціанотоксинів: мікроцистини (MC), циліндроспермопсини (CYN), анатоксин-а та конгенери (ATX) та сакситоксини (STX). ВООЗ також надає довідкові документи, що пояснюють міркування щодо їхнього виведення [230-233].

2.7.1 Поточні керівні значення ВООЗ для чотирьох груп ціанотоксинів та способи їх виведення

Хімічні речовини у питній воді, як правило, регулюються дуже консервативно. Для тих, у кого є поріг токсичності та отримані в результаті тривалих експериментів на тваринах, часто використовується коефіцієнт 1000 між дозою, яка не викликала жодних ефектів (NOAEL — рівень, при якому не спостерігається побічного ефекту), та допустимою добовою нормою споживання (TDI). Це базується на коефіцієнті 10 для кожної з трьох можливостей: (i) вища індивідуальна чутливість (внутрішньовидова мінливість), (ii) вища чутливість людей порівняно з лабораторними тваринами (міжвидова мінливість) та (iii) невизначеності в токсикологічній базі даних. Для (iii) коефіцієнт може бути нижчим, якщо токсикологічні дані є вичерпними або якщо вони підтверджуються епідеміологічними даними (як у випадку STX). Ці три фактори множаться для забезпечення достатнього захисту, навіть якщо всі три умови застосовуються одночасно. Однак ймовірність того, що всі три ці можливості застосовні до даної речовини, є низькою, і якщо одна з можливостей фактично

вимагає вищого коефіцієнта, це, ймовірно, буде збалансовано однією або обома іншими, що потребують лише нижчого коефіцієнта. Таким чином, множення всіх трьох факторів ($10 \times 10 \times 10 = 1000$) дає високий запас безпеки. Додаткова інформація міститься у рекомендаціях ВООЗ [234,235].

Визначення попереднього рекомендованого значення ВООЗ для мікроцистину-LR у питній воді на основі 13-тижневого дослідження на мишах показало [236]: при дозі 40 мкг/кг на день (NOAEL) не спостерігалось жодних ефектів, пов'язаних з впливом, тоді як при найвищій протестованій дозі (1000 мкг/кг на день) ураження печінки, типові для MC-LR, з'явилися у всіх тварин, а при найнижчому спостережуваному рівні побічного ефекту (LOAEL) 200 мкг/кг на день деякі тварини показали незначне пошкодження печінки.

На основі цього були розраховані поточні рекомендовані значення ВООЗ разом із припущеннями, які ВООЗ використовувала для їх визначення, тобто NOAEL, масу тіла, фактори невизначеності, обсяги води, з якими люди можуть стикатися, а також частку впливу, розподілену на різні шляхи. Слід зауважити, що для MC та CYN ці рекомендовані значення є попередніми через обмеження токсикологічних даних, включаючи дані, доступні лише для одного ключового конгенера (ймовірно, найтоксичнішого) для кожної групи токсинів. Для короточасного та рекреаційного впливу екстраполяція з NOAEL використовує нижчі коефіцієнти невизначеності для прогалин у токсикологічних даних. Оскільки невизначеності при екстраполяції з частини життя в експерименті на тваринах на повне життя не застосовуються до впливу до двох тижнів. Для анатоксину-а та його варіантів (ATX) в експерименті, розробленому подібно до експерименту для MC-LR, згаданого вище, жоден з протестованих рівнів доз не вказав на пошкодження, спричинене ATX-а, і тому NOAEL не міг бути виведений. Однак дані дозволяють встановити верхню

межу, нижче якої токсичні ефекти дуже мало ймовірні, яка називається «референтним значенням для здоров'я». Для сакситоксинів (STX) дані про хронічний вплив відсутні, але для гострого впливу вони доступні з випадків харчового отруєння морськими молюсками. Зазначено, що гостре рекомендоване значення для STX у питній воді визначається на основі маси тіла немовляти, а всі рекреаційні значення базуються на масі тіла маленької дитини. У довідкових документах ВООЗ [230-233] для отримання додаткової інформації про міркування, що призвели до цих висновків, а також рекомендаціях щодо їх застосування, включено розуміння «короткострокового» впливу. Тому, хоча висновок базується на токсикологічних даних для одного основного конгенера (через брак даних для інших), ВООЗ рекомендує застосовувати його до суми всіх конгенерів, присутніх у зразку.

2.7.2 Ціанотоксини в контексті інших небезпек для здоров'я у воді

Серед небезпек, що виникають у воді, вплив патогенів на здоров'я населення загалом значно перевищує вплив хімічних речовин: за оцінками ВООЗ [237] за 2016 рік у світі було майже два мільйони смертей від інфекційних захворювань, пов'язаних з кількісно вимірними наслідками недостатнього водопостачання, санітарії та гігієни, що становить 3,3% усіх смертей, а з точки зору тягаря хвороб – 4,6% усіх років життя, скоригованих з урахуванням інвалідності (DALY). Натомість, у Керівних принципах ВООЗ щодо якості питної води [234] зазначається, що хімічні речовини у воді рідко зустрічаються в концентраціях, що спричиняють негативний вплив на здоров'я, окрім випадків тривалого впливу, тобто протягом років. Крім того, огляд довідкових документів ВООЗ щодо багатьох хімічних речовин у питній воді показує, що осно-

вними шляхами впливу більшості цих речовин є повітря та їжа. Щодо якості води для відпочинку, у Керівних принципах ВООЗ зазначається, що повідомлення про вплив хімічних речовин у воді на здоров'я людини є рідкісними [238].

Гострі захворювання, пов'язані з впливом хімічних речовин у воді, значною мірою обмежуються випадками масового випадкового забруднення, і навіть у цих випадках вплив через проковтування може бути незначним, оскільки така вода, ймовірно, буде «непридатною для пиття через неприйнятний смак, запах та зовнішній вигляд» [234]. Хоча вода, що містить цвітіння, справді несмачна, очищення питної води може покращити смакові якості, видаляючи значну частину органічної речовини. Якщо очищення не розроблено та не проведено належним чином, ефективність видалення ціанотоксинів може бути обмеженою, що призведе до впливу [239]. Рекреаційний вплив може призвести до значного потрапляння ціанотоксинів всередину, і для цього шляху впливу ціанотоксини цілком можуть бути найважливішою групою хімічних речовин [238]. Тому важливі критерії для оцінки короточасного впливу через питну воду та під час відпочинку.

Цікаво, що хронічний вплив хімічних речовин у питній воді на рівнях, що викликають очевидні захворювання, відомий переважно з природних геогенних джерел, зокрема для миш'яку та фтору, а в деяких регіонах також урану [234]. Хоча ціанотоксини є природними речовинами, у більшості випадків їхня присутність у концентраціях, що впливають на здоров'я, не є природною, а через поширену антропогенну евтрофікацію. Залежно від кліматичних та гідрофізичних умов цвітіння може тривати багато місяців [192]. Серед хімічних речовин у воді, яким піддаються люди, ціанотоксини можуть бути тими, що зустрічаються найчастіше.

Загальні дані про захворювання, пов'язані з хімічними речовинами у воді, також стосуються ціанотоксинів. Хоча

деякі з них є дуже потужними, а масові ситуації цвітіння можуть призвести до високих концентрацій, випадків добре обґрунтованих доказів того, що ціанотоксини є причиною інтоксикації людини, небагато (розглянуто в Humpage et al. [240] для питної води та Chorus and Testai [241] для рекреаційного впливу). Симптоми неспецифічні та нетипові для відповідного(их) ціанотоксину(ів), такі як нудота, діарея або подразнення шкіри можуть виникати при впливі інших агентів, включаючи патогени. Вони, можливо, пов'язані з цвітінням або потрапляють у воду разом з поживними речовинами, що живлять цвітіння. Передчасне ігнорування цих факторів може призвести до того, що справжня причина не буде знайдена. ВООЗ обговорює критерії для віднесення скарг на здоров'я до ціанотоксинів (Chorus and Welker [10] та ВООЗ [238]).

Внаслідок цього, низьке однозначне число мкг/л ціанотоксинів не означає «серйозної загрози» для здоров'я людини, якщо воно виникає лише протягом кількох днів, особливо якщо такі концентрації виявлені у водоймі, а не в питній воді. Однак цвітіння спричиняє велике навантаження органічною речовиною. Якщо обробка не ефективно видаляє її з питної води, яка потім хлорується, воно може спричинити підвищену концентрацію побічних продуктів хлорування, деякі з яких є можливими канцерогенами, що спричиняє подальші проблеми зі здоров'ям.

2.8 Наслідки переходу до бентосних або металімнетичних ціанобактерій для впливу на людину

Підвищена прозорість води через оліготрофікацію відкриває середовища існування в глибших шарах води та на поверхні осаду, і вони можуть бути заселені бентосними або металімнетичними ціанобактеріями. Привертає

значну увагу громадськості та викликає занепокоєння загибель собак від проковтування викинутого на берег матеріалу на місцях відпочинку або води у водосховищі з питною водою насиченого коричнево-червоного кольору від *Plankothrix rubescens*. Такі явища створюють труднощі для керівників водних ресурсів, особливо якщо вони виникають, коли вода стає прозорішою внаслідок інвестицій у зменшення вмісту поживних речовин. Однак для ризиків впливу на людину важливі суттєві відмінності в просторовому розподілі у водоймі. Епілімнетичне цвітіння може спричиняти високі концентрації ціанотоксинів, особливо якщо вони утворюють піну. Там, де піна накопичується в затоках, що використовуються для рекреаційної діяльності, зокрема для купання, концентрація токсинів може досягати діапазону мг/л. Це створює ризик гострих симптомів через пероральне надходження [241]. На відміну від цього, *Plankothrix rubescens* мешкає в металімніоні влітку, і повне перемішування водойм відбувається поза основним сезоном для рекреаційного використання водойм, що робить ризики рекреаційного впливу менш ймовірними.

Для грудок окремого плаваючого або викинутого на берег бентосного матеріалу ризик перорального потрапляння також здається малоімовірним. Смерть собак трапляється тому, що, на відміну від людей, для цих тварин даний матеріал привабливий, що змушує ковтати його значну кількість. Однак концентрації в навколишній воді зазвичай низькі [159], оскільки анатоксин-а, що вивільняється лізуючими клітинами, швидко розбавляється значно нижче концентрацій у діапазоні референтних значень ВООЗ для здоров'я (30 мкг/л для питної води та 60 мкг/л для рекреаційної води). Розведення особливо актуальне в потоках, в яких вода, що протікає по бентосних килимах, видалає вивільнені АТХ, а також в озерах і водосховищах, де об'єми води великі по-

рівняно з кількістю такого матеріалу. Хоча сценарії, що викликають занепокоєння, не можна повністю виключити (наприклад, діти, які граються з грудками викинутого на берег матеріалу), ризики для здоров'я людини від рекреаційного впливу бентосних ціанобактерій видаються набагато нижчими, ніж ризики від поверхневого шару цвітіння. Виходячи з тих самих міркувань, це також стосується виробництва питної води. Wood [242] розробив рекомендації щодо інформування громадськості в Новій Зеландії щодо уникнення контакту та, зокрема, перорального вживання килимків або грудок бентосних ціанобактерій з особливим акцентом на маленьких дітей як вразливу групу.

Натомість, ризики потрапляння ціанотоксинів від *P. rubescens* у водозабірні системи питної води залежать від конкретної ситуації: там, де джерелом питної води є термічно стратифіковані водосховища, а водозабірні системи питної води побудовані зі змінною глибиною, ризик забору води з металімнетичних шарів цього виду можна мінімізувати. Ці шари зазвичай досить тонкі та чіткі, і їх можна уникнути, регулюючи глибину забору [243]. Там, де існують адекватні системи моніторингу та управлінських заходів, ризики ціанотоксинів від *P. rubescens* можна таким чином легше контролювати, ніж ризики від епілімнетичного цвітіння: видалення останнього вимагає складної обробки, спрямованої не лише на усунення токсинів, але й, як правило, високої концентрації органічних речовин, спричинених ними [239].

Внаслідок цього, коли (ре)оліготрофікація водойм призводить до переміщення видів до металімнетичних або бентосних ціанобактерій, ризики для здоров'я, пов'язані з ціанотоксинами, ймовірно, будуть нижчими, ніж ризики від епілімнетичного цвітіння під час гіпертрофної або евтрофної фази відповідної водойми.

Стан знань, який розглянуто у цитованій вище роботі [244], є неповним. Значною мірою опускається вплив умов водозбору, а також харчових мереж. Обговорюються лише складні механізми, що стимулюють вивільнення поживних речовин з осадових порід. Однак автори [244] вважають достатньо аргументованою необхідність ретельної диференціації висновків щодо трьох питань, які потавлено у вступі. Для них вони пропонують такі висновки.

Зміна клімату, зокрема потепління, ймовірно, сприятиме цвітінню в деяких водоймах, але не в усіх. У водоймах, які не мають ємності для підтримки високої біомаси фітопланктону, підвищена температура води може впливати переважно на видовий склад та динаміку, а не на загальну біомасу. Вплив зміни клімату може бути більш вираженим у мілководних, ніж у стратифікованих водоймах, оскільки в перших непрямі ефекти, такі як повторне суспендування осаду під час штормів, сильніші. У глибоких стратифікованих озерах зміна клімату може працювати в обидва боки — роблячи умови для поширення ціанобактерій більш або менш сприятливими. Тому твердження, що зміна клімату «глобально» призведе до «постійно зростаючого» цвітіння, не є ні науково обґрунтованими, ні корисними для управління [244].

Контроль цвітіння ціанобактерій може бути успішним без зменшення вмісту азоту (N), за умови, що концентрації фосфору (P) можна знизити до достатньо низьких рівнів. Результати досліджень минулого століття залишаються актуальними: якщо одна поживна речовина обмежує місткість біомаси, надмірні концентрації іншої не можуть сприяти значному подальшому зростанню. Не співвідношення N:P, а абсолютна концентрація лімітуючої поживної речовини визначає максимально можливу біомасу фітопланктону, а отже, і ціанобактерій. З цього випливає, що висновок щодо

лімітування біомаси за рахунок N або P можна зробити з їх абсолютних концентрацій [244].

Зосередження інвестицій на заходах щодо зменшення викидів однієї поживної речовини, ймовірно, буде ефективнішим, ніж розподіл наявного фінансування між заходами, спрямованими на обидві. Чи є зменшення викидів P чи N більш ефективним, залежить від водойми, її водозбірної зони та соціально-економічних умов [244].

Слід наголосити, що немає жодних сумнівів у необхідності зменшення загальних викидів N у навколишнє середовище з огляду на різке збільшення викидів у багатьох регіонах світу не лише у водойми, але й у наземні екосистеми та підземні води. Стратегічне планування повинно включати оцінку ширшого впливу місцевих заходів з відновлення на навколишнє середовище [244].

Трофічні та кліматичні зміни впливатимуть на ризики для здоров'я, спричинені ціанобактеріями. Звісно, умови, що призводять до збільшення біомаси ціанобактерій, можуть збільшити ризики впливу токсинів. Ризики для здоров'я залежать від кількості та проміжку часу, протягом якого концентрації ціанотоксинів перевищують рекомендовані значення ВООЗ для відповідного шляху впливу та проміжку часу. Збільшення трофічних та кліматичних змін щодо ризиків для здоров'я залежить від місцевих умов [244].

Добре відомо, що клітинне підвищення або зниження регуляції продукції токсичних метаболітів має незначне значення порівняно зі складом генотипу польових популяцій. Однак розуміння рушійних сил динаміки генотипу лише починається. Воно вимагає експериментів, що порівнюють їхні темпи росту в чітко визначених умовах (бажано в (напів)безперервних культурах), включаючи експерименти з конкуренції між штамми, що продукують різні

метаболіти. Це передбачає поєднання підходів та методів, розроблених у 20 столітті, з новими методами 21 століття [244].

Поточні докази впливу умов навколишнього середовища на виникнення токсичних генотипів є надто суперечливими, а розуміння, отримане з даних, надто слабким, щоб робити висновки для управління. Передчасні висновки для управління не є ні корисними, ні необхідними. Швидше, зосередження на контролі поширення ціанобактерій як таких є кращим, оскільки сама біомаса цвітіння шкідлива для водних екосистем і ставить під загрозу використання водойм людиною [244].

Література

1. Paerl, H. W., & Huisman, J. (2009). Climate change: A catalyst for global expansion of harmful cyanobacterial blooms. *Environmental Microbiology Reports*, 1, 27–37.
2. Moss, B., Kosten, S., Meerhoff, M., Battarbee, R. W., Jeppesen, E., Mazzeo, N., Havens, K., Lacerot, G., Liu, Z., & De Meester, L. (2011). Allied attack: Climate change and eutrophication. *Inland Waters*, 1, 101–105.
3. Glibert, P. M. (2020). Harmful algae at the complex nexus of eutrophication and climate change. *Harmful Algae*, 91, 101583.
4. Reynolds, C., & Maberly, S. (2002). A simple method for approximating the supportive capacities and metabolic constraints in lakes and reservoirs. *Freshwater Biology*, 47, 1183–1188.
5. Fiore, M. F., de Lima, S. T., Carmichael, W. W., McKinnie, S. M., Chekan, J. R., & Moore, B. S. (2020). Guanitoxin, re-naming a cyanobacterial organophosphate toxin. *Harmful Algae*, 92, 101737.

6. Paerl, H. W. (2018). Mitigating toxic planktonic cyanobacterial blooms in aquatic ecosystems facing increasing anthropogenic and climatic pressures. *Toxins*, 10(2), 76.
7. European Environment Agency. (2021). *Nutrients in freshwater in Europe*. Retrieved August 25, 2021, from <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/nutrients-in-freshwater>
8. Chorus, I., Koehler, A., Beulker, C., Fastner, J., van de Weyer, K., Hegewald, T., & Hupfer, M. (2020). Decades needed for ecosystem components to respond to a sharp and drastic phosphorus load reduction. *Hydrobiologia*, 847, 4621–4651.
9. Ho, J. C., Michalak, A. M., & Pahlevan, N. (2019). Widespread global increase in intense lake phytoplankton blooms since the 1980s. *Nature*, 574, 667–670.
10. Chorus, I., & Welker, M. (Eds.). (2021). *Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management* (2nd ed.). CRC Press.
11. Janssen, E. M.-L. (2019). Cyanobacterial peptides beyond microcystins—A review on co-occurrence, toxicity, and challenges for risk assessment. *Water Research*, 151, 488–499.
12. Jones, M. R., Pinto, E., Torres, M. A., Dörr, F., Mazur-Marzec, H., Szubert, K., Tartaglione, L., Dell’Aversano, C., Miles, C. O., Beach, D. G., & others. (2021). CyanoMetDB, a comprehensive public database of secondary metabolites from cyanobacteria. *Water Research*, 196, 117017.
13. Winder, M., & Sommer, U. (2012). Phytoplankton response to a changing climate. *Hydrobiologia*, 698, 1–12.
14. Hamilton, D. P., Salmaso, N., & Paerl, H. W. (2016). Mitigating harmful cyanobacterial blooms: Strategies for control of nitrogen and phosphorus loads. *Aquatic Ecology*, 50, 351–366.
15. Coles, J. F., & Jones, R. C. (2000). Effect of temperature on photosynthesis-light response and growth of four phytoplank-

ton species isolated from a tidal freshwater river. *Journal of Phycology*, 36, 7–16.

16. Reynolds, C. S. (1997). *Vegetation processes in the pelagic: A model for ecosystem theory* (Vol. 9). Ecology Institute.

17. Butterwick, C., Heaney, S., & Talling, J. (2005). Diversity in the influence of temperature on the growth rates of freshwater algae, and its ecological relevance. *Freshwater Biology*, 50, 291–300.

18. Thomas, M. K., & Litchman, E. (2016). Effects of temperature and nitrogen availability on the growth of invasive and native cyanobacteria. *Hydrobiologia*, 763, 357–369.

19. Paerl, H. W., & Otten, T. G. (2013). Harmful cyanobacterial blooms: Causes, consequences, and controls. *Microbial Ecology*, 65, 995–1010.

20. de Senerpont Domis, L. N. D. S., Mooij, W. M., & Huisman, J. (2007). Climate-induced shifts in an experimental phytoplankton community: A mechanistic approach. In R. D. Gulati, E. Lammens, N. De Pauw, & E. Van Donk (Eds.), *Shallow lakes in a changing world* (pp. 403–413). Springer.

21. Mehnert, G., Leunert, F., Cirés, S., Jöhnk, K. D., Rücker, J., Nixdorf, B., & Wiedner, C. (2010). Competitive-ness of invasive and native cyanobacteria from temperate freshwaters under various light and temperature conditions. *Journal of Plankton Research*, 32, 1009–1021.

22. Lei, L., Li, C., Peng, L., & Han, B.-P. (2015). Competition between toxic and non-toxic *Microcystis aeruginosa* and its ecological implication. *Ecotoxicology*, 24, 1411–1418.

23. Ninio, S., Lupu, A., Viner-Mozzini, Y., Zohary, T., & Sukenik, A. (2020). Multiannual variations in *Microcystis* bloom episodes—Temperature drives shift in species composition. *Harmful Algae*, 92, 101710.

24. Cottingham, K. L., Weathers, K. C., Ewing, H. A., Greer, M. L., & Carey, C. C. (2021). Predicting the effects of climate change on freshwater cyanobacterial blooms requires consideration of the complete cyanobacterial life cycle. *Journal of Plankton Research*, 43, 10–19.
25. Van de Waal, D. B., Verspagen, J. M., Finke, J. F., Vournazou, V., Immers, A. K., Kardinaal, W. E. A., Tonk, L., Becker, S., Van Donk, E., & Visser, P. M. (2011). Reversal in competitive dominance of a toxic versus non-toxic cyanobacterium in response to rising CO₂. *The ISME Journal*, 5, 1438–1450.
26. Visser, P. M., Verspagen, J. M., Sandrini, G., Stal, L. J., Matthijs, H. C., Davis, T. W., Paerl, H. W., & Huisman, J. (2016). How rising CO₂ and global warming may stimulate harmful cyanobacterial blooms. *Harmful Algae*, 54, 145–159.
27. Shuvo, A., O'Reilly, C. M., Blagrove, K., Ewins, C., Filazzola, A., Gray, D., Mahdiyan, O., Moslenko, L., Quinlan, R., & Sharma, S. (2021). Total phosphorus and climate are equally important predictors of water quality in lakes. *Aquatic Sciences*, 83, 1–11.
28. Reichwaldt, E. S., & Ghadouani, A. (2012). Effects of rainfall patterns on toxic cyanobacterial blooms in a changing climate: Between simplistic scenarios and complex dynamics. *Water Research*, 46, 1372–1393.
29. Huisman, J., Codd, G. A., Paerl, H. W., Ibelings, B. W., Verspagen, J. M., & Visser, P. M. (2018). Cyanobacterial blooms. *Nature Reviews Microbiology*, 16, 471–483.
30. Yang, Z., Zhang, M., Shi, X., Kong, F., Ma, R., & Yu, Y. (2016). Nutrient reduction magnifies the impact of extreme weather on cyanobacterial bloom formation in large shallow Lake Taihu (China). *Water Research*, 103, 302–310.
31. Morabito, G., Rogora, M., Austoni, M., & Ciampittello, M. (2018). Could the extreme meteorological events in Lake

Maggiore watershed determine a climate-driven eutrophication process? *Hydrobiologia*, 824, 163–175.

32. Tang, Q., Peng, L., Yang, Y., Lin, Q., Qian, S. S., & Han, B.-P. (2019). Total phosphorus-precipitation and chlorophyll a-phosphorus relationships of lakes and reservoirs mediated by soil iron at regional scale. *Water Research*, 154, 136–143.

33. Litchman, E., Klausmeier, C. A., Schofield, O. M., & Falkowski, P. G. (2007). The role of functional traits and trade-offs in structuring phytoplankton communities: Scaling from cellular to ecosystem level. *Ecology Letters*, 10, 1170–1181.

34. Anneville, O., Domaizon, I., Kerimoglu, O., Rimet, F., & Jacquet, S. (2015). Blue-green algae in a “Greenhouse Century”? New insights from field data on climate change impacts on cyanobacteria abundance. *Ecosystems*, 18, 441–458.

35. Rigosi, A., Carey, C. C., Ibelings, B. W., & Brookes, J. D. (2014). The interaction between climate warming and eutrophication to promote cyanobacteria is dependent on trophic state and varies among taxa. *Limnology and Oceanography*, 59, 99–114.

36. Mantzouki, E., Lürling, M., Fastner, J., de Senerpont Domis, L., Wilk-Woźniak, E., Koreivienė, J., Seelen, L., Teurlincx, S., Verstijnen, Y., Krztoń, W., et al. (2018). Temperature effects explain continental scale distribution of cyanobacterial toxins. *Toxins*, 10(4), 156.

37. Jöhnk, K., Huisman, J., Sharples, J., Sommeijer, B., Visser, P., & Stroom, J. (2008). Summer heatwaves promote blooms of harmful cyanobacteria. *Global Change Biology*, 14, 495–512.

38. Straile, D., Kerimoglu, O., Peeters, F., Jochimsen, M. C., Kümmerlin, R., Rinke, K., & Rothaupt, K.-O. (2010). Effects of a half a millennium winter on a deep lake—A shape of things to come? *Global Change Biology*, 16, 2844–2856.

39. Posch, T., Köster, O., Salcher, M. M., & Pernthaler, J. (2012). Harmful filamentous cyanobacteria favoured by reduced water turnover with lake warming. *Nature Climate Change*, 2, 809–813.
40. Salmaso, N., Boscaini, A., Capelli, C., & Cerasino, L. (2018). Ongoing ecological shifts in a large lake are driven by climate change and eutrophication: Evidences from a three-decade study in Lake Garda. *Hydrobiologia*, 824, 177–195.
41. Elliott, J., Jones, I., & Thackeray, S. (2006). Testing the sensitivity of phytoplankton communities to changes in water temperature and nutrient load, in a temperate lake. *Hydrobiologia*, 559, 401–411.
42. Kraemer, B. M., Mehner, T., & Adrian, R. (2017). Reconciling the opposing effects of warming on phytoplankton biomass in 188 large lakes. *Scientific Reports*, 7, 1–7.
43. Gallina, N., Anneville, O., & Beniston, M. (2011). Impacts of extreme air temperatures on cyanobacteria in five deep peri-Alpine lakes. *Limnology and Oceanography*, 70, 186–196.
44. Hennemann, M. C., & Petrucio, M. M. (2016). High chlorophyll a concentration in a low nutrient context: Discussions in a subtropical lake dominated by Cyanobacteria. *Journal of Limnology*, 75.
45. Reinl, K. L., Brookes, J. D., Carey, C. C., Harris, T. D., Ibelings, B. W., Morales-Williams, A. M., de Senerpont Domis, L. N., Atkins, K. S., Isles, P. D., Mesman, J. P., & others. (2021). Cyanobacterial blooms in oligotrophic lakes: Shifting the high-nutrient paradigm. *Freshwater Biology*, 66, 1846–1859.
46. Wentzky, V. C., Tittel, J., Jäger, C. G., & Rinke, K. (2018). Mechanisms preventing a decrease in phytoplankton biomass after phosphorus reductions in a German drinking water reservoir—Results from more than 50 years of observation. *Freshwater Biology*, 63, 1063–1076.

47. Verburg, P., Hecky, R. E., & Kling, H. (2003). Ecological consequences of a century of warming in Lake Tanganyika. *Science*, 301, 505–507.

48. Farrell, K. J., Ward, N. K., Krinos, A. I., Hanson, P. C., Daneshmand, V., Figueiredo, R. J., & Carey, C. C. (2020). Ecosystem-scale nutrient cycling responses to increasing air temperatures vary with lake trophic state. *Ecological Modelling*, 430, 109134.

49. Hupfer, M., & Lewandowski, J. (2008). Oxygen controls the phosphorus release from lake sediments—A long-lasting paradigm in limnology. *International Review of Hydrobiology*, 93, 415–432.

50. Tammeorg, O., Nürnberg, G., Horppila, J., Haldna, M., & Niemistö, J. (2020). Redox-related release of phosphorus from sediments in large and shallow Lake Peipsi: Evidence from sediment studies and long-term monitoring data. *Journal of Great Lakes Research*, 46, 1595–1603.

51. Chorus, I., & Schauser, I. (2011). *Oligotrophication of Lake Tegel and Schlachtensee, Berlin: Analysis of system components, causalities and response thresholds compared to responses of other waterbodies*. Umweltbundesamt.

52. Kosten, S., Huszar, V. L. M., Bécares, E., Costa, L. S., Donk, E. van, Hansson, L. A., Jeppesen, E., Kruk, C., Lacerot, G., Mazzeo, N., & others. (2012). Warmer climates boost cyanobacterial dominance in shallow lakes. *Global Change Biology*, 18, 118–126.

53. Moustaka-Gouni, M., & Sommer, U. (2020). Effects of harmful blooms of large-sized and colonial cyanobacteria on aquatic food webs. *Water*, 12(6), 1587.

54. Selmeczy, G. B., Abonyi, A., Krienitz, L., Kasprzak, P., Casper, P., Telcs, A., Somogyvári, Z., & Padisák, J. (2019). Old sins have long shadows: Climate change weakens efficiency of trophic coupling of phyto- and zooplankton in a deep oligo-

mesotrophic lowland lake (Stechlin, Germany)—A causality analysis. *Hydrobiologia*, 831, 101–117.

55. Richardson, J., Miller, C., Maberly, S. C., Taylor, P., Globevnik, L., Hunter, P., Jeppesen, E., Mischke, U., Moe, S. J., Pasztaleniec, A., & others. (2018). Effects of multiple stressors on cyanobacteria abundance vary with lake type. *Global Change Biology*, 24, 5044–5055.

56. Mooij, W. M., Trolle, D., Jeppesen, E., Arhonditsis, G., Belolipetsky, P. V., Chitamwebwa, D. B., Degermendzhy, A. G., DeAngelis, D. L., de Senerpont Domis, L. N., Downing, A. S., & others. (2010). Challenges and opportunities for integrating lake ecosystem modelling approaches. *Aquatic Ecology*, 44, 633–667.

57. Vollenweider, R. A. (1968). *Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication* (Tech. Rep. DA 5/SCI/68.27). Organisation for Economic Co-operation and Development.

58. Köhler, J. (2006). Detergent phosphates: An EU policy assessment. *Journal of Business Chemistry*, 3, 15–30.

59. Van Drecht, G., Bouwman, A., Harrison, J., & Knoop, J. (2009). Global nitrogen and phosphate in urban wastewater for the period 1970 to 2050. *Global Biogeochemical Cycles*, 23.

60. Lee, G. F., & Jones, R. A. (1986). Detergent phosphate bans and eutrophication. *Environmental Science & Technology*, 20, 330–331.

61. Bashar, R., Gungor, K., Karthikeyan, K., & Barak, P. (2018). Cost effectiveness of phosphorus removal processes in municipal wastewater treatment. *Chemosphere*, 197, 280–290.

62. McCarty, P. L. (2018). What is the best biological process for nitrogen removal: When and why? *Environmental Science & Technology*, 52, 3835–3841.

63. Winkler, M. K., & Straka, L. (2019). New directions in biological nitrogen removal and recovery from wastewater. *Current Opinion in Biotechnology*, 57, 50–55.

64. Glibert, P. M., Maranger, R., Sobota, D. J., & Bouwman, L. (2020). Further evidence of the Haber-Bosch–harmful algal bloom (HB-HAB) link and the risk of suggesting HAB control through phosphorus reductions only. In M. A. Sutton, K. E. Mason, A. Bleeker, W. K. Hicks, C. Masso, N. Raghuram, S. Reis, & M. Bekunda (Eds.), *Just enough nitrogen* (pp. 255–282). Springer.

65. Paerl, H. W., Havens, K. E., Xu, H., Zhu, G., McCarthy, M. J., Newell, S. E., Scott, J. T., Hall, N. S., Otten, T. G., & Qin, B. (2020). Mitigating eutrophication and toxic cyanobacterial blooms in large lakes: The evolution of a dual nutrient (N and P) reduction paradigm. *Hydrobiologia*, 847, 4359–4375.

66. Watson, S. B., Miller, C., Arhonditsis, G., Boyer, G. L., Carmichael, W., Charlton, M. N., Confesor, R., Depew, D. C., Höök, T. O., Ludsın, S. A., & others. (2016). The re-eutrophication of Lake Erie: Harmful algal blooms and hypoxia. *Harmful Algae*, 56, 44–66.

67. Conley, D. J., Paerl, H. W., Howarth, R. W., Boesch, D. F., Seitzinger, S. P., Karl, E., Lancelot, C., & Gene, E. (2009). Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus. *Science*, 323, 1014–1015.

68. Salmaso, N., & Tolotti, M. (2021). Phytoplankton and anthropogenic changes in pelagic environments. *Hydrobiologia*, 848, 251–284.

69. Li, J., & Dittrich, M. (2019). Dynamic polyphosphate metabolism in cyanobacteria responding to phosphorus availability. *Environmental Microbiology*, 21, 572–583.

70. Canizales, S., Sliwzcinka, M., Russo, A., Bentvelzen, S., Temmink, H., Verschoor, A., Wijffels, R., & Janssen, M. (2021). Cyanobacterial growth and cyanophycin production with urea

and ammonium as nitrogen source. *Journal of Applied Phycology*, 1–13.

71. Watzer, B., Spät, P., Neumann, N., Koch, M., Sobotka, R., Macek, B., Hennrich, O., & Forchhammer, K. (2019). The signal transduction protein PII controls ammonium, nitrate and urea uptake in cyanobacteria. *Frontiers in Microbiology*, 10, 1428.

72. Flores, E., Arévalo, S., & Burnat, M. (2019). Cyano-phycin and arginine metabolism in cyanobacteria. *Algal Research*, 42, 101577.

73. Bothe, H., Schmitz, O., Yates, M. G., & Newton, W. E. (2010). Nitrogen fixation and hydrogen metabolism in cyanobacteria. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 74, 529–551.

74. Scott, J. T., & McCarthy, M. J. (2010). Nitrogen fixation may not balance the nitrogen pool in lakes over timescales relevant to eutrophication management. *Limnology and Oceanography*, 55, 1265–1270.

75. Chorus, I., & Spijkerman, E. (2021). What Colin Reynolds could tell us about nutrient limitation, N:P ratios and eutrophication control. *Hydrobiologia*, 848, 95–111.

76. Cáceres, C., Spatharis, S., Kaiserli, E., Smeti, E., Flowers, H., & Bonachela, J. A. (2019). Temporal phosphate gradients reveal diverse acclimation responses in phytoplankton phosphate uptake. *The ISME Journal*, 13, 2834–2845.

77. Edwards, K. F., Thomas, M. K., Klausmeier, C. A., & Litchman, E. (2012). Allometric scaling and taxonomic variation in nutrient utilization traits and maximum growth rate of phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 57, 554–566.

78. Dolman, A. M., Rücker, J., Pick, F. R., Fastner, J., Rohrlack, T., Mischke, U., & Wiedner, C. (2012). Cyanobacteria and cyanotoxins: The influence of nitrogen versus phosphorus. *PLoS ONE*, 7, e38757.

79. Kolzau, S., Wiedner, C., Rücker, J., Köhler, J., Köhler, A., & Dolman, A. M. (2014). Seasonal patterns of nitrogen and phosphorus limitation in four German lakes and the predictability of limitation status from ambient nutrient concentrations. *PLoS ONE*, 9, e96065.

80. Reynolds, C. S. (1998). What factors influence the species composition of phytoplankton in lakes of different trophic status? *Hydrobiologia*, 369, 11–26.

81. Reynolds, C. S. (1999). Non-determinism to probability, or N:P in the community ecology of phytoplankton: Nutrient ratios. *Archiv für Hydrobiologie*, 146, 23–35.

82. Reynolds, C., & Bellinger, E. (1992). Patterns of abundance and dominance of the phytoplankton of Rostherne Mere, England: Evidence from an 18-year data set. *Aquatic Sciences*, 54, 10–36.

83. Lampert, W., & Sommer, U. (2007). *Limnoecology: The ecology of lakes and streams*. Oxford University Press.

84. Vollenweider, R., & Kerekes, J. (1980). Loading concept as basis for controlling eutrophication philosophy and preliminary results of the OECD programme on eutrophication. *Progress in Water Technology*, 12, 5–38.

85. Phillips, G., Pietiläinen, O.-P., Carvalho, L., Solimini, A., Solheim, A. L., & Cardoso, A. (2008). Chlorophyll–nutrient relationships of different lake types using a large European dataset. *Aquatic Ecology*, 42, 213–226.

86. Carvalho, L., McDonald, C., de Hoyos, C., Mischke, U., Phillips, G., Borics, G., Poikane, S., Skjelbred, B., Solheim, A. L., & Van Wichelen, J. (2013). Sustaining recreational quality of European lakes: Minimizing the health risks from algal blooms through phosphorus control. *Journal of Applied Ecology*, 50, 315–323.

87. Fastner, J., Abella, S., Litt, A., Morabito, G., Vörös, L., Pálffy, K., Straile, D., Kümmerlin, R., Matthews, D., Phillips,

M. G., et al. (2016). Combating cyanobacterial proliferation by avoiding or treating inflows with high P load—Experiences from eight case studies. *Aquatic Ecology*, 50, 367–383.

88. Salonen, K., Sarvala, J., Horppila, J., Keto, J., Malin, I., Malinen, T., Niemistö, J., & Ruuhijärvi, J. (2020). Development of Lake Vesijärvi through four decades of remediation efforts. *Hydrobiologia*, 847, 4601–4619.

89. Quinlan, R., Filazzola, A., Mahdiyan, O., Shuvo, A., Blaggrave, K., Ewins, C., Moslenko, L., Gray, D. K., O'Reilly, C. M., & Sharma, S. (2021). Relationships of total phosphorus and chlorophyll in lakes worldwide. *Limnology and Oceanography*, 66, 392–404.

90. Redfield, A. (1934). On the proportions of organic derivations in seawater and their relation to the composition of plankton. In R. Daniel (Ed.), *James Johnstone Memorial Volume* (pp. 176–192). University Press of Liverpool.

91. Redfield, A. C. (1958). The biological control of chemical factors in the environment. *American Scientist*, 46, 205–221.

92. Klausmeier, C. A., Litchman, E., Daufresne, T., & Levin, S. A. (2004). Optimal nitrogen-to-phosphorus stoichiometry of phytoplankton. *Nature*, 429, 171–174. <https://doi.org/10.1038/nature02454>

93. Søndergaard, M., Lauridsen, T. L., Johansson, L. S., & Jeppesen, E. (2017). Nitrogen or phosphorus limitation in lakes and its impact on phytoplankton biomass and submerged macrophyte cover. *Hydrobiologia*, 795, 35–48. <https://doi.org/10.1007/s10750-017-3110-x>

94. Mur, L. R., Gons, H. J., & van Liere, L. (1978). Competition of the green alga *Scenedesmus* and the blue-green alga *Oscillatoria*: With 5 figures in the text. *Mitteilungen der Internationalen Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie*, 21, 473–479.

95. Downing, J. A., Watson, S. B., & McCauley, E. (2001). Predicting cyanobacteria dominance in lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 58, 1905–1908. <https://doi.org/10.1139/f01-143>
96. Jeppesen, E., Søndergaard, M., Jensen, J. P., Havens, K. E., Anneville, O., Carvalho, L., Coveney, M. F., Deneke, R., Dokulil, M. T., Foy, B., et al. (2005). Lake responses to reduced nutrient loading—An analysis of contemporary long-term data from 35 case studies. *Freshwater Biology*, 50, 1747–1771. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2005.01415.x>
97. Vuorio, K., Järvinen, M., & Kotamäki, N. (2020). Phosphorus thresholds for bloom-forming cyanobacterial taxa in boreal lakes. *Hydrobiologia*, 847, 4389–4400. <https://doi.org/10.1007/s10750-020-04423-7>
98. González, E. J., & Quirós, R. (2011). Eutrophication of reservoirs in Venezuela: Relationships between nitrogen, phosphorus and phytoplankton biomass. *Oecologia Australis*, 15, 458–475.
99. Welker, M., & Walz, N. (1999). Plankton dynamics in a river lake system—On continuity and discontinuity. *Hydrobiologia*, 408–409, 233–239.
100. Smith, V. H. (1983). Low nitrogen to phosphorus ratios favor dominance by blue-green algae in lake phytoplankton. *Science*, 221(4611), 669–671. <https://doi.org/10.1126/science.221.4611.669>
101. Trimbee, A. M., & Prepas, E. (1987). Evaluation of total phosphorus as a predictor of the relative biomass of blue-green algae with emphasis on Alberta lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 44(8), 1337–1342.
102. Davidson, E. A., & Howarth, R. W. (2007). Nutrients in synergy. *Nature*, 449(7161), 1000–1001.
103. Saito, M. A., Goepfert, T. J., & Ritt, J. T. (2008). Some thoughts on the concept of colimitation: Three definitions and

the importance of bioavailability. *Limnology and Oceanography*, 53(1), 276–290.

104. Harpole, W. S., Ngai, J. T., Cleland, E. E., Seabloom, E. W., Borer, E. T., Bracken, M. E. S., Elser, J. J., Gruner, D. S., Hillebrand, H., & Shurin, J. B. (2011). Nutrient co-limitation of primary producer communities. *Ecology Letters*, 14(9), 852–862.

105. De Baar, H. J. W. (1994). von Liebig's law of the minimum and plankton ecology (1899–1991). *Progress in Oceanography*, 33(4), 347–386.

106. Dolman, A. M., & Wiedner, C. (2015). Predicting phytoplankton biomass and estimating critical N:P ratios with piecewise models that conform to Liebig's law of the minimum. *Freshwater Biology*, 60(4), 686–697.

107. Lewis, W. M., Jr., & Wurtsbaugh, W. A. (2008). Control of lacustrine phytoplankton by nutrients: Erosion of the phosphorus paradigm. *International Review of Hydrobiology*, 93(4–5), 446–465.

108. Tilman, D., Kilham, S. S., & Kilham, P. (1982). Phytoplankton community ecology: The role of limiting nutrients. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 13, 349–372.

109. Sommer, U. (1984). The paradox of the plankton: Fluctuations of phosphorus availability maintain diversity of phytoplankton in flow-through cultures. *Limnology and Oceanography*, 29(3), 633–636.

110. Maberly, S. C., Pitt, J.-A., Davies, P. S., & Carvalho, L. (2020). Nitrogen and phosphorus limitation and the management of small productive lakes. *Inland Waters*, 10(2), 159–172.

111. Müller, S., & Mitrovic, S. M. (2015). Phytoplankton co-limitation by nitrogen and phosphorus in a shallow reservoir: Progressing from the phosphorus limitation paradigm. *Hydrobiologia*, 744(1), 255–269.

112. Lewis, W. M., Jr., Wurtsbaugh, W. A., & Paerl, H. W. (2011). Rationale for control of anthropogenic nitrogen and phosphorus to reduce eutrophication of inland waters. *Environmental Science & Technology*, 45(24), 10300–10305.
113. Cao, S., Du, R., Peng, Y., Li, B., & Wang, S. (2019). Novel two-stage partial denitrification (PD)-Anammox process for tertiary nitrogen removal from low carbon/nitrogen (C/N) municipal sewage. *Chemical Engineering Journal*, 362, 107–115.
114. Shatwell, T., & Köhler, J. (2019). Decreased nitrogen loading controls summer cyanobacterial blooms without promoting nitrogen-fixing taxa: Long-term response of a shallow lake. *Limnology and Oceanography*, 64(S1), S166–S178.
115. Steinman, A. D., & Spears, B. M. (Eds.). (2020). *Internal phosphorus loading in lakes: Causes, case studies, and management*. J. Ross Publishing.
116. Andersen, J. M. (1982). Effect of nitrate concentration in lake water on phosphate release from the sediment. *Water Research*, 16(7), 1119–1126.
117. Jensen, H. S., & Andersen, F. Ø. (1992). Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes. *Limnology and Oceanography*, 37(3), 577–589.
118. Schauser, I., Chorus, I., & Lewandowski, J. (2006). Effects of nitrate on phosphorus release: Comparison of two Berlin lakes. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 34(4), 325–332.
119. Wauer, G., Gonsiorczyk, T., Kretschmer, K., Casper, P., & Koschel, R. (2005). Sediment treatment with a nitrate-storing compound to reduce phosphorus release. *Water Research*, 39(2–3), 494–500.
120. Paerl, H. W., Valdes, L. M., Joyner, A. R., Piehler, M. F., & Lebo, M. E. (2004). Solving problems resulting from solutions: Evolution of a dual nutrient management strategy for the

eutrophying Neuse River Estuary, North Carolina. *Environmental Science & Technology*, 38(11), 3068–3073.

121. Howarth, R. W., & Marino, R. (2006). Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: Evolving views over three decades. *Limnology and Oceanography*, 51(1_part_2), 364–376.

122. Malone, T. C., & Newton, A. (2020). The globalization of cultural eutrophication in the coastal ocean: Causes and consequences. *Frontiers in Marine Science*, 7, Article 670.

123. Statham, P. J. (2012). Nutrients in estuaries—An overview and the potential impacts of climate change. *Science of the Total Environment*, 434, 213–227.

124. Carstensen, J., Conley, D. J., Almroth-Rosell, E., Asmala, E., Bonsdorff, E., Fleming-Lehtinen, V., Gustafsson, B. G., Gustafsson, C., Heiskanen, A.-S., & Janas, U. (2020). Factors regulating the coastal nutrient filter in the Baltic Sea. *Ambio*, 49(7), 1194–1210.

125. Walve, J., Sandberg, M., Larsson, U., & Lännergren, C. (2018). A Baltic Sea estuary as a phosphorus source and sink after drastic load reduction: Seasonal and long-term mass balances for the Stockholm inner archipelago for 1968–2015. *Biogeosciences*, 15(10), 3003–3025.

126. Chen, Q., Christiansen, G., Deng, L., & Kurmayer, R. (2016). Emergence of nontoxic mutants as revealed by single filament analysis in bloom-forming cyanobacteria of the genus *Planktothrix*. *BMC Microbiology*, 16, Article 23.

127. Haruštíaková, D., & Welker, M. (2017). Chemotype diversity in *Planktothrix rubescens* (cyanobacteria) populations is correlated to lake depth. *Environmental Microbiology Reports*, 9(2), 158–168.

128. Dokulil, M. T., & Teubner, K. (2012). Deep living *Planktothrix rubescens* modulated by environmental constraints and climate forcing. *Hydrobiologia*, 698(1), 29–46.

129. Jacquet, S., Briand, J.-F., Leboulanger, C., Avois-Jacquet, C., Oberhaus, L., Tassin, B., Vinçon-Leite, B., Paolini, G., Druart, J.-C., & Anneville, O. (2005). The proliferation of the toxic cyanobacterium *Planktothrix rubescens* following restoration of the largest natural French lake (Lac du Bourget). *Harmful Algae*, 4(4), 651–672.
130. Oberhaus, L., Briand, J.-F., Leboulanger, C., Jacquet, S., & Humbert, J.-F. (2007). Comparative effects of the quality and quantity of light and temperature on the growth of *Planktothrix agardhii* and *Planktothrix rubescens*. *Journal of Phycology*, 43(6), 1191–1199.
131. Gammeter, S., Forster, R., & Zimmermann, U. (1998). Limnologische Untersuchung des Zürichsees 1972–1996. *Gas Wasser Abwasser*, 78, 327–336.
132. Salmaso, N. (2000). Factors affecting the seasonality and distribution of cyanobacteria and chlorophytes: A case study from the large lakes south of the Alps, with special reference to Lake Garda. *Hydrobiologia*, 438(1–3), 43–63.
133. Bürgi, H., & Stadelmann, P. (2002). Change of phytoplankton composition and biodiversity in Lake Sem-pach before and during restoration. *Hydrobiologia*, 469(1–3), 33–48.
134. Schanz, F., & Thomas, E. (1981). Reversal of eutrophication in Lake Zürich. *Water Quality Bulletin*, 6(3), 108–112.
135. Wöbbecke, K., Klett, G., & Rechenberg, B. (2003). *Wasserbeschaffenheit der wichtigsten Seen in der Bundesrepublik Deutschland*. Umweltbundesamt.
136. Jacquet, S., Kerimoglu, O., Rimet, F., Paolini, G., & Anneville, O. (2014). Cyanobacterial bloom termination: The disappearance of *Planktothrix rubescens* from Lake Bourget (France) after restoration. *Freshwater Biology*, 59(12), 2472–2487.

137. Feuillade, J. (1994). The cyanobacterium (blue-green alga) *Oscillatoria rubescens* D.C. *Advances in Limnology*, 41, 77–93.

138. Ruggiu, D., Morabito, G., Panzani, P., & Pugnetti, A. (1998). Trends and relations among basic phytoplankton characteristics in the course of the long-term oligotrophication of Lake Maggiore (Italy). *Hydrobiologia*, 369/370, 243–257.

139. Walsby, A. E., Schanz, F., & Schmid, M. (2006). The Burgundy-blood phenomenon: A model of buoyancy change explains autumnal waterblooms by *Planktothrix rubescens* in Lake Zurich. *New Phytologist*, 169(1), 109–122.

140. Naselli-Flores, L., Barone, R., Chorus, I., & Kurmayer, R. (2007). Toxic cyanobacterial blooms in reservoirs under a semiarid Mediterranean climate: The magnification of a problem. *Environmental Toxicology*, 22(4), 399–404.

141. Boscaini, A., Brescancin, F., Cerasino, L., Fedrigotti, C., Fano, E. A., & Salmaso, N. (2017). Vertical and horizontal distribution of the microcystin producer *Planktothrix rubescens* (Cyanobacteria) in a small perialpine reservoir. *Advances in Oceanography and Limnology*, 8(2), 208–221.

142. Fastner, J., & Humpage, A. R. (2021). Hepatotoxic cyclic peptides—Microcystins and nodularins. In I. Chorus & M. Welker (Eds.), *Toxic cyanobacteria in water* (2nd ed., pp. 21–52). CRC Press.

143. Ernst, B., Hoeger, S. J., O'Brien, E., & Dietrich, D. R. (2009). Abundance and toxicity of *Planktothrix rubescens* in the pre-alpine Lake Ammersee, Germany. *Harmful Algae*, 8(2), 329–342.

144. Yankova, Y., Villiger, J., Pernthaler, J., Schanz, F., & Posch, T. (2016). Prolongation, deepening and warming of the metalimnion change habitat conditions of the harmful filamentous cyanobacterium *Planktothrix rubescens* in a prealpine lake. *Hydrobiologia*, 776(1), 125–138.

145. Gallina, N., Beniston, M., & Jacquet, S. (2017). Estimating future cyanobacterial occurrence and importance in lakes: A case study with *Planktothrix rubescens* in Lake Geneva. *Aquatic Sciences*, 79(2), 249–263.
146. Derot, J., Yajima, H., & Jacquet, S. (2020). Advances in forecasting harmful algal blooms using machine learning models: A case study with *Planktothrix rubescens* in Lake Geneva. *Harmful Algae*, 99, Article 101906.
147. Wood, S. A., Kelly, L. T., Bouma-Gregson, K., Humbert, J.-F., Laughinghouse, H. D., IV, Lazorchak, J., McAllister, T. G., McQueen, A., Pokrzywinski, K., & Puddick, J. (2020). Toxic benthic freshwater cyanobacterial proliferations: Challenges and solutions for enhancing knowledge and improving monitoring and mitigation. *Freshwater Biology*, 65(11), 1824–1842.
148. Quiblier, C., Wood, S. A., Echenique-Subiabre, I., Heath, M., Villeneuve, A., & Humbert, J.-F. (2013). A review of current knowledge on toxic benthic freshwater cyanobacteria—Ecology, toxin production and risk management. *Water Research*, 47(15), 5464–5479.
149. Floury, M., Usseglio-Polatera, P., Delattre, C., & Souchon, Y. (2017). Assessing long-term effects of multiple, potentially confounded drivers in ecosystems from species traits. *Global Change Biology*, 23(6), 2297–2307.
150. Abonyi, A., Ács, É., Hidas, A., Grigorszky, I., Várbíró, G., Borics, G., & Kiss, K. T. (2018). Functional diversity of phytoplankton highlights long-term gradual regime shift in the middle section of the Danube River due to global warming, human impacts and oligotrophication. *Freshwater Biology*, 63(5), 456–472.
151. Minaudo, C., Abonyi, A., Leitão, M., Lançon, A. M., Floury, M., Descy, J.-P., & Moatar, F. (2021). Long-term impacts of nutrient control, climate change, and invasive clams on

phytoplankton and cyanobacteria biomass in a large temperate river. *Science of the Total Environment*, 756, Article 144074.

152. Vidal, L., Ballot, A., Azevedo, S. M. F. O., Padisák, J., & Welker, M. (2021). Introduction to cyanobacteria. In I. Chorus & M. Welker (Eds.), *Toxic cyanobacteria in water* (2nd ed., pp. 163–211). CRC Press.

153. Bouma-Gregson, K., Kudela, R. M., & Power, M. E. (2018). Widespread anatoxin-a detection in benthic cyanobacterial mats throughout a river network. *PLoS ONE*, 13(5), e0197669.

154. Gaget, V., Humpage, A. R., Huang, Q., Monis, P., & Brookes, J. D. (2017). Benthic cyanobacteria: A source of cylindrospermopsin and microcystin in Australian drinking water reservoirs. *Water Research*, 124, 454–464.

155. Cantoral Uriza, E., Asencio, A., & Aboal, M. (2017). Are we underestimating benthic cyanotoxins? Extensive sampling results from Spain. *Toxins*, 9(12), 385.

156. Smith, Z. J., Martin, R. M., Wei, B., Wilhelm, S. W., & Boyer, G. L. (2019). Spatial and temporal variation in paralytic shellfish toxin production by benthic *Microseira* (*Lyngbya*) *wollei* in a freshwater New York lake. *Toxins*, 11(1), 44.

157. Lowe, R. L. (1996). Periphyton patterns in lakes. In R. J. Stevenson, M. L. Bothwell, & R. L. Lowe (Eds.), *Algal ecology: Freshwater benthic ecosystems* (pp. 57–76). Academic Press.

158. Jähnichen, S., Jäschke, K., Wieland, F., Packroff, G., & Benndorf, J. (2011). Spatio-temporal distribution of cell-bound and dissolved geosmin in Wahnbach Reservoir: Causes and potential odour nuisances in raw water. *Water Research*, 45(16), 4973–4982.

159. Fastner, J., Beulker, C., Geiser, B., Hoffmann, A., Kröger, R., Teske, K., Hoppe, J., Mundhenk, L., Neurath, H., & Sagebiel, D. (2018). Fatal neurotoxicosis in dogs associated with tychoplanktic, anatoxin-a producing *Tychonema* sp. in mesotrophic Lake Tegel, Berlin. *Toxins*, 10(2), 60.

160. Reynolds, C. S. (2006). *The ecology of phytoplankton*. Cambridge University Press.
161. Padisák, J., Crossetti, L. O., & Naselli-Flores, L. (2009). Use and misuse in the application of the phytoplankton functional classification: A critical review with updates. *Hydrobiologia*, 621(1), 1–19.
162. Humpage, A. R., & Fastner, J. (2021). Cylindrospermopsins. In I. Chorus & M. Welker (Eds.), *Toxic cyanobacteria in water* (2nd ed., pp. 53–71). CRC Press.
163. Testai, E. (2021). Anatoxin-A and analogues. In I. Chorus & M. Welker (Eds.), *Toxic cyanobacteria in water* (2nd ed., pp. 72–93). CRC Press.
164. Testai, E. (2021). Saxitoxins or paralytic shellfish poisons. In I. Chorus & M. Welker (Eds.), *Toxic cyanobacteria in water* (2nd ed., pp. 94–108). CRC Press.
165. Rantala, A., Fewer, D., Hisbergues, M., Rouhiainen, L., Vaitomaa, J., Börner, T., & Sivonen, K. (2004). Phylogenetic evidence for the early evolution of microcystin synthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(2), 568–573.
166. Yoshida, M., Yoshida, T., Takashima, Y., Hosoda, N., & Hiroishi, S. (2007). Dynamics of microcystin-producing and non-microcystin-producing *Microcystis* populations is correlated with nitrate concentration in a Japanese lake. *FEMS Microbiology Letters*, 266(1), 49–53.
167. Rinta-Kanto, J. M., Konopko, E. A., DeBruyn, J. M., Bourbonniere, R. A., Boyer, G. L., & Wilhelm, S. W. (2009). Lake Erie *Microcystis*: Relationship between microcystin production, dynamics of genotypes and environmental parameters in a large lake. *Harmful Algae*, 8(5), 665–673.
168. Sabart, M., Pobel, D., Briand, E., Combourieu, B., Salencon, M. J., Humbert, J.-F., & Latour, D. (2010). Spatiotemporal variations in microcystin concentrations and

in the proportions of microcystin-producing cells in several *Microcystis aeruginosa* populations. *Applied and Environmental Microbiology*, 76(14), 4750–4759.

169. Kardinaal, W. E. A., Janse, I., Kamst-van Agterveld, M. P., Meima, M., Snoek, J., Mur, L. R., Huisman, J., Zwart, G., & Visser, P. M. (2007). *Microcystis* genotype succession in relation to microcystin concentrations in freshwater lakes. *Aquatic Microbial Ecology*, 48(1), 1–12.

170. Welker, M., Šejnohová, L., von Döhren, H., Nemethova, D., Jarkovsky, J., & Maršálek, B. (2007). Seasonal shifts in chemotype composition of *Microcystis* sp. communities in the pelagial and the sediment of a shallow reservoir. *Limnology and Oceanography*, 52(2), 609–619.

171. Rohrlack, T., Edvardsen, B., Skulberg, R., Halstvedt, C. B., Utkilen, H. C., Ptacnik, R., & Skulberg, O. M. (2008). Oligopeptide chemotypes of the toxic freshwater cyanobacterium *Planktothrix* can form subpopulations with dissimilar ecological traits. *Limnology and Oceanography*, 53(3), 1279–1293.

172. Kim, S. G., Joung, S. H., Ahn, C. Y., Ko, S. R., Boo, S. M., & Oh, H. M. (2010). Annual variation of *Microcystis* genotypes and their potential toxicity in water and sediment from a eutrophic reservoir. *FEMS Microbiology Ecology*, 74(1), 93–102.

173. Agha, R., Lezcano, M. A., del Mar Labrador, M., Cirés, S., & Quesada, A. (2014). Seasonal dynamics and sedimentation patterns of *Microcystis* oligopeptide-based chemotypes reveal subpopulations with different ecological traits. *Limnology and Oceanography*, 59(3), 861–871.

174. Baunach, M., Chowdhury, S., Stallforth, P., & Dittmann, E. (2021). The landscape of recombination events that create nonribosomal peptide diversity. *Molecular Biology and Evolution*, 38(5), 2116–2130.

175. Kaebernick, M., Neilan, B. A., Börner, T., & Dittmann, E. (2000). Light and the transcriptional response of the microcystin biosynthesis gene cluster. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(8), 3387–3392.

176. Sevilla, E., Martin-Luna, B., Vela, L., Bes, M. T., Fillat, M. F., & Peleato, M. L. (2008). Iron availability affects *mcyD* expression and microcystin-LR synthesis in *Microcystis aeruginosa* PCC7806. *Environmental Microbiology*, 10(9), 2476–2483.

177. Pimentel, J. S., & Giani, A. (2014). Microcystin production and regulation under nutrient stress conditions in toxic *Microcystis* strains. *Applied and Environmental Microbiology*, 80(18), 5836–5843.

178. Orr, P. T., & Jones, G. J. (1998). Relationship between microcystin production and cell division rates in nitrogen-limited *Microcystis aeruginosa* cultures. *Limnology and Oceanography*, 43(7), 1604–1614.

179. Brakhage, A. A. (2013). Regulation of fungal secondary metabolism. *Nature Reviews Microbiology*, 11(1), 21–32.

180. Keller, N. P. (2019). Fungal secondary metabolism: Regulation, function and drug discovery. *Nature Reviews Microbiology*, 17(3), 167–180.

181. Briand, E., Bormans, M., Quiblier, C., Salençon, M.-J., & Humbert, J.-F. (2012). Evidence of the cost of the production of microcystins by *Microcystis aeruginosa* under differing light and nitrate environmental conditions. *PLoS ONE*, 7(1), e29981.

182. Gobler, C. J., Burkholder, J. M., Davis, T. W., Harke, M. J., Johengen, T., Stow, C. A., & Van de Waal, D. B. (2016). The dual role of nitrogen supply in controlling the growth and toxicity of cyanobacterial blooms. *Harmful Algae*, 54, 87–97.

183. Peng, G., Martin, R. M., Dearth, S. P., Sun, X., Boyer, G. L., Campagna, S. R., Lin, S., & Wilhelm, S. W. (2018). Seasonally relevant cool temperatures interact with N chemistry to increase

microcystins produced in lab cultures of *Microcystis aeruginosa* NIES-843. *Environmental Science & Technology*, 52(7), 4127–4136.

184. Brandenburg, K., Siebers, L., Keuskamp, J., Jephcott, T. G., & Van de Waal, D. B. (2020). Effects of nutrient limitation on the synthesis of N-rich phytoplankton toxins: A meta-analysis. *Toxins*, 12(4), 221.

185. Welker, M., & von Döhren, H. (2006). Cyanobacterial peptides—Nature’s own combinatorial biosynthesis. *FEMS Microbiology Reviews*, 30(4), 530–563.

186. Fastner, J., Erhard, M., & von Döhren, H. (2001). Determination of oligopeptide diversity within a natural population of *Microcystis* spp. (Cyanobacteria) by typing single colonies by matrix-assisted laser desorption ionization–time of flight mass spectrometry. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(11), 5069–5076.

187. Welker, M., Christiansen, G., & von Döhren, H. (2004). Diversity of coexisting *Planktothrix* (Cyanobacteria) chemotypes deduced by mass spectral analysis of microcystins and other oligopeptides. *Archives of Microbiology*, 182(4), 288–298.

188. Welker, M., Maršálek, B., Šejnohová, L., & von Döhren, H. (2006). Detection and identification of oligopeptides in *Microcystis* (cyanobacteria) colonies: Toward an understanding of metabolic diversity. *Peptides*, 27(9), 2090–2103.

189. Agha, R., & Quesada, A. (2014). Oligopeptides as biomarkers of cyanobacterial subpopulations: Toward an understanding of their biological role. *Toxins*, 6(6), 1929–1950.

190. Natumi, R., & Janssen, E. M.-L. (2020). Cyanopeptide co-production dynamics beyond microcystins and effects of growth stages and nutrient availability. *Environmental Science & Technology*, 54(10), 6063–6072.

191. Suominen, S., Brauer, V. S., Rantala-Ylinen, A., Sivonen, K., & Hiltunen, T. (2017). Competition between a toxic and a

non-toxic *Microcystis* strain under constant and pulsed nitrogen and phosphorus supply. *Aquatic Ecology*, 51(1), 117–130.

192. Ibelings, B. W., Kurmayer, R., Azevedo, S. M. F. O., Wood, S. A., Chorus, I., & Welker, M. (2021). Understanding the occurrence of cyanobacteria and cyanotoxins. In I. Chorus & M. Welker (Eds.), *Toxic cyanobacteria in water* (2nd ed., pp. 213–294). CRC Press.

193. Hayes, P. K., & Barker, G. L. A. (1997). Genetic diversity within Baltic Sea populations of *Nodularia* (cyanobacteria). *Journal of Phycology*, 33(6), 919–923.

194. Cadel-Six, S., Peyraud-Thomas, C., Brient, L., de Marsac, N. T., Rippka, R., & Méjean, A. (2007). Different genotypes of anatoxin-producing cyanobacteria coexist in the Tarn River, France. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(23), 7605–7614.

195. Tanabe, Y., Kasai, F., & Watanabe, M. M. (2007). Multilocus sequence typing (MLST) reveals high genetic diversity and clonal population structure of the toxic cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Microbiology*, 153(11), 3695–3703.

196. Yilmaz, M., Foss, A. J., Selwood, A. I., Özen, M., & Boundy, M. (2018). Paralytic shellfish toxin producing *Aphanizomenon gracile* strains isolated from Lake Iznik, Turkey. *Toxicon*, 148, 132–142.

197. Kurmayer, R., Blom, J. F., Deng, L., & Pernthaler, J. (2014). Integrating phylogeny, geographic niche partitioning and secondary metabolite synthesis in bloom-forming *Planktothrix*. *The ISME Journal*, 9(4), 909–921.

198. Briand, E., Escoffier, N., Straub, C., Sabart, M., Quiblier, C., & Humbert, J.-F. (2009). Spatiotemporal changes in the genetic diversity of a bloom-forming *Microcystis aeruginosa* (cyanobacteria) population. *The ISME Journal*, 3(4), 419–429.

199. Litchman, E., & Klausmeier, C. A. (2008). Trait-based community ecology of phytoplankton. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 39, 615–639.

200. Finkel, Z. V., Beardall, J., Flynn, K. J., Quigg, A., Rees, T. A. V., & Raven, J. A. (2010). Phytoplankton in a changing world: Cell size and elemental stoichiometry. *Journal of Plankton Research*, 32(1), 119–137.

201. Hesse, K., & Kohl, J.-G. (2001). Effects of light and nutrient supply on growth and microcystin content of different strains of *Microcystis aeruginosa*. In I. Chorus (Ed.), *Cyanotoxins: Occurrence, causes, consequences* (pp. 104–115). Springer.

202. Briand, E., Gugger, M., Francois, J. F., Bernard, C., Humbert, J.-F., & Quiblier, C. (2008). Temporal variations in the dynamics of potentially microcystin-producing strains in a bloom-forming *Planktothrix agardhii* (cyanobacterium) population. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(12), 3839–3848.

203. Kardinaal, W. E. A., Tonk, L., Janse, I., Hol, S., Slot, P., Huisman, J., & Visser, P. M. (2007). Competition for light between toxic and nontoxic strains of the harmful cyanobacterium *Microcystis*. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(9), 2939–2946.

204. LeBlanc Renaud, S., Pick, F. R., & Fortin, N. (2011). Effect of light intensity on the relative dominance of toxigenic and nontoxigenic strains of *Microcystis aeruginosa*. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(19), 7016–7022.

205. Sommer, U., & Kilham, S. S. (1985). Phytoplankton natural community experiments: A reinterpretation. *Limnology and Oceanography*, 30(2), 436–440.

206. Briand, E., Bormans, M., Gugger, M., Dorrestein, P. C., & Gerwick, W. H. (2016). Changes in secondary metabolic profiles of *Microcystis aeruginosa* strains in response to intraspecific interactions. *Environmental Microbiology*, 18(2), 384–400.

207. Rohrlack, T., Christiansen, G., & Kurmayer, R. (2013). Putative antiparasite defensive system involving ribosomal and nonribosomal oligopeptides in cyanobacteria of the genus *Plankothrix*. *Applied and Environmental Microbiology*, 79(8), 2642–2647.
208. Agha, R., Gross, A., Gerphagnon, M., Rohrlack, T., & Wolinska, J. (2018). Fitness and eco-physiological response of a chytrid fungal parasite infecting planktonic cyanobacteria to thermal and host genotype variation. *Parasitology*, 145(10), 1279–1286.
209. Bouaïcha, N., Miles, C. O., Beach, D. G., Labidi, Z., Djabri, A., Benayache, N. Y., & Nguyen-Quang, T. (2019). Structural diversity, characterization and toxicology of microcystins. *Toxins*, 11(12), 714.
210. Puddick, J., van Ginkel, R., Page, C. D., Murray, J. S., Greenhough, H. E., Bowater, J., Selwood, A. I., Wood, S. A., Prinsep, M. R., & Truman, P. (2021). Acute toxicity of dihydroanatoxin-a from *Microcoleus autumnalis* in comparison to anatoxin-a. *Chemosphere*, 263, Article 127937.
211. Breinlinger, S., Phillips, T. J., Haram, B. N., Mareš, J., Yerena, J. A. M., Hrouzek, P., Sobotka, R., Henderson, W. M., Schmieder, P., & Williams, S. M. (2021). Hunting the eagle killer: A cyanobacterial neurotoxin causes vacuolar myelinopathy. *Science*, 371(6536), Article 6536.
212. Thapa, H. R., & Agarwal, V. (2021). Obligate brominating enzymes underlie bromoform production by marine cyanobacteria. *Journal of Phycology*. (in press).
213. Cadel-Six, S., Dauga, C., Castets, A. M., Rippka, R., Tandeau de Marsac, N., & Welker, M. (2008). Halogenase genes in two non-ribosomal peptide synthetase gene clusters of *Microcystis* (Cyanobacteria): Sporadic distribution and evolution. *Molecular Biology and Evolution*, 25(9), 2031–2041.

214. Wilde, S. B., Johansen, J. R., Wilde, H. D., Jiang, P., Bartelme, B., & Haynie, R. S. (2014). *Aetokthonos hydrillicola* gen. et sp. nov.: Epiphytic cyanobacteria on invasive aquatic plants implicated in avian vacuolar myelinopathy. *Phytotaxa*, 181(5), 243–260.

215. Walton, K., & Berry, J. P. (2016). Indole alkaloids of the Stigonematales (Cyanophyta): Chemical diversity, biosynthesis and biological activity. *Marine Drugs*, 14(4), 73.

216. Cirés, S., Alvarez-Roa, C., Wood, S. A., Puddick, J., Loza, V., & Heimann, K. (2014). First report of microcystin-producing *Fischerella* sp. (Stigonematales, Cyanobacteria) in tropical Australia. *Toxicon*, 88, 62–66.

217. Faassen, E. J. (2014). Presence of the neurotoxin BMAA in aquatic ecosystems: What do we really know? *Toxins*, 6(4), 1109–1138.

218. Lance, E., Arnich, N., Maignien, T., & Biré, R. (2018). Occurrence of β -N-methylamino-L-alanine (BMAA) and isomers in aquatic environments and aquatic food sources for humans. *Toxins*, 10(2), 83.

219. Chernoff, N., Faassen, E. J., & Hill, D. J. (2021). β -Methylamino-L-alanine (BMAA). In I. Chorus & M. Welker (Eds.), *Toxic cyanobacteria in water* (2nd ed., pp. 123–136). CRC Press.

220. Dunlop, R., Banack, S., Bishop, S., Metcalf, J., Murch, S., Davis, D., Stommel, E., Karlsson, O., Brittebo, E., & Chatziefthimiou, A. (2021). Is exposure to BMAA a risk factor for neurodegenerative diseases? A response to a critical review of the BMAA hypothesis. *Neurotoxicity Research*, 39(1), 81–106.

221. Lawton, L. A., Metcalf, J. S., Žegura, B., Junek, R., Welker, M., Törökné, A. K., & Bláha, L. (2021). Laboratory analysis of cyanobacterial toxins and bioassays. In I. Chorus & M. Welker (Eds.), *Toxic cyanobacteria in water* (2nd ed., pp. 745–800). CRC Press.

222. Bastos Maia, S., Rolland Souza, A. S., Costa Caminha, M. D. F., Lins da Silva, S., Callou da Cruz, R. S. B. L., Carvalho dos Santos, C., & Batista Filho, M. (2019). Vitamin A and pregnancy: A narrative review. *Nutrients*, 11(3), 681.

223. Fosmire, G. J. (1990). Zinc toxicity. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 51(2), 225–227.

224. Sieber, S., Grendelmeier, S. M., Harris, L. A., Mitchell, D. A., & Gademann, K. (2020). Microviridin 1777: A toxic chymotrypsin inhibitor discovered by a metabologenomic approach. *Journal of Natural Products*, 83(2), 438–446.

225. Welker, M., Dittmann, E., & von Döhren, H. (2012). Cyanobacteria as a source of natural products. In D. A. Hopwood (Ed.), *Natural product biosynthesis by microorganisms and plants, Part C* (Vol. 517, pp. 23–46). Elsevier.

226. Roy-Lachapelle, A., Duy, S. V., Munoz, G., Dinh, Q. T., Bahl, E., Simon, D. F., & Sauvé, S. (2019). Analysis of multiclass cyanotoxins (microcystins, anabaenopeptins, cylindrospermopsin and anatoxins) in lake waters using online SPE liquid chromatography high-resolution Orbitrap mass spectrometry. *Analytical Methods*, 11(41), 5289–5300.

227. Demay, J., Bernard, C., Reinhardt, A., & Marie, B. (2019). Natural products from cyanobacteria: Focus on beneficial activities. *Marine Drugs*, 17(6), 320.

228. Vijayakumar, S., & Menakha, M. (2015). Pharmaceutical applications of cyanobacteria—A review. *Journal of Acute Medicine*, 5(1), 15–23.

229. U.S. Environmental Protection Agency. (2015). *Drinking water health advisory for the cyanobacterial microcystin toxins*. U.S. Environmental Protection Agency.

230. World Health Organization. (2020). *Cyanobacterial toxins: Microcystin. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality and guidelines for safe recreational water environments*. World Health Organization.

231. World Health Organization. (2020). *Cyanobacterial toxins: Cylindrospermopsin. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality and guidelines for safe recreational water environments*. World Health Organization.

232. World Health Organization. (2020). *Cyanobacterial toxins: Anatoxin-a. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality and guidelines for safe recreational water environments*. World Health Organization.

233. World Health Organization. (2020). *Cyanobacterial toxins: Saxitoxins. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality and guidelines for safe recreational water environments*. World Health Organization.

234. World Health Organization. (2017). *Guidelines for drinking-water quality* (4th ed., incorporating the 1st addendum). World Health Organization.

235. World Health Organization. (2018). *Developing drinking-water quality regulations and standards*. World Health Organization.

236. Fawell, J. K., Mitchell, R. E., Everett, D. J., & Hill, R. E. (1999). The toxicity of cyanobacterial toxins in the mouse: I. Microcystin-LR. *Human & Experimental Toxicology*, 18(3), 162–167.

237. World Health Organization. (2019). *Safer water, better health: 2019 update*. World Health Organization.

238. World Health Organization. (2021). *Guidelines for safe recreational water environments: Coastal and fresh waters* (Vol. 1). World Health Organization.

239. Newcombe, G., Ho, L., & Capelo-Neto, J. (2021). Controlling cyanotoxin occurrence: Drinking-water treatment. In I. Chorus & M. Welker (Eds.), *Toxic cyanobacteria in water* (2nd ed., pp. 591–639). CRC Press.

240. Humpage, A. R., Cunliffe, D. A., & Chorus, I. (2021). Understanding exposure: Drinking water. In I. Chorus & M. Welker (Eds.), *Toxic cyanobacteria in water* (2nd ed., pp. 305–332). CRC Press.

241. Chorus, I., & Testai, E. (2021). Understanding exposure: Recreation and occupational activities. In I. Chorus & M. Welker (Eds.), *Toxic cyanobacteria in water* (2nd ed., pp. 333–367). CRC Press.

242. Wood, S. A. (2017). *Advice on benthic cyanobacteria health risks and communication strategies in the Southland Region* (Report No. 3075). Cawthron Institute.

243. Brookes, J. D., Burch, M. D., Grützmacher, G., & Klitzke, S. (2021). Managing cyanotoxin risks at the drinking-water offtake. In I. Chorus & M. Welker (Eds.), *Toxic cyanobacteria in water* (2nd ed., pp. 564–589). CRC Press.

244. Chorus, I., Fastner, J., & Welker, M. (2021). Cyanobacteria and cyanotoxins in a changing environment: Concepts, controversies, challenges. *Water*, 13(18), 2463. <https://doi.org/10.3390/w13182463>

Розділ 3

ШКІДЛИВІ ВОДОРОСТІ У СКЛАДНОМУ ЗВ'ЯЗКУ ЕВТРОФІКАЦІЇ ТА ЗМІНИ КЛІМАТУ

Наприкінці жовтня 2018 року Міжурядова група експертів зі зміни клімату опублікувала спеціальний звіт, у якому викладено вплив глобального потепління на $> 1,5$ °C порівняно з доіндустріальним рівнем, яке, на їхню думку, з високою впевненістю може відбутися між 2030 та 2052 роками [1]. У листопаді 2018 року було опубліковано останню Національну оцінку клімату США [2], у якій зроблено висновок, що лише за умови суттєвого та стійкого скорочення викидів парникових газів збільшення середньорічної глобальної температури порівняно з доіндустріальним періодом може бути обмежене менш ніж 2 °C, а без значного пом'якшення наслідків викидів парникових газів збільшення середньорічної глобальної температури може бути набагато вищим до кінця цього століття.

До 2050 року населення людства, ймовірно, становитиме майже 10 мільярдів, що на 30% більше, ніж поточні оцінки, причому понад половина цього зростання, як очікується, припаде на Африку (<http://www.un.org/en/development/desa/news/population/2015-report.html>). До того часу також очікується, що половина населення проживатиме в міських районах, а мегаполіси (>10 мільйонів осіб) будуть продовжувати бути зосереджені в Китаї, а також в інших частинах Азії та Африки, більшість з яких розташовані вздовж узбережжя [3]. Потреби в їжі, паливі, воді та санітарії лише зростатимуть.

Для підтримки цього зростання населення та необхідного постачання продуктів харчування прогнозується, що глобальне використання азотних (N) добрив, яке зросло приблизно в 9 разів з 1970 року, продовжуватиме зростати, а зокрема використання сечовини подвоїться до 2050 року [4]. Використання фосфору (P) також зростатиме, але, ймовірно, не так різко, як використання N [5, 6]). З 1970 року використання P зросло приблизно в 3 рази, що призвело до тенденції до зростання співвідношення N:P [5].

Немає сумнівів, що ці зміни клімату та поживних речовин сприяють глобальній евтрофікації та зростанню глобального сліду шкідливого цвітіння водоростей (HABs). HABs частіше зустрічаються в нових та різних місцях, як у прісних, так і в морських водах, часто тривають довше та мають цілий ряд наслідків, а також низку токсичностей [7-11]. Хоча деякі скептики стверджують, що справді існують цвітіння, які не пов'язані із забрудненням поживними речовинами, дебати щодо того, чи є глобальне збільшення HABs загалом функцією збільшення забруднення поживними речовинами, більше не тривають. Зараз однозначно визнано глобальність поширення зі збільшенням чисельності, частоти та географічного поширення HABs, а нові види документуються в нових районах [8, 12-15]. Також загальноновизнано, що діяльність людини, особливо забруднення поживними речовинами та зміна клімату, є важливим, якщо не найважливішим, фактором(ами) цього розширення [15, 16-19]. Дійсно, остання оцінка клімату [2] прогнозує, що червоні припливи, подібні до тих, що невинно спостерігаються у Флориді протягом останніх кількох років, стануть ще частішими.

У статті [20] розглядається зростаюче поширення ГАБ та їх взаємозв'язок із глобально та регіонально змінюваними поживними речовинами та кліматом. Визнаючи, що про різні аспекти цих взаємозв'язків написано багато [10, 17, 19, 21,

22, 23], ця стаття зосереджується на кількох аспектах, які раніше не були виділені, водночас коротко підсумовуючи більш загальноприйняті закономірності та взаємодії. Основна тема цієї статті полягає в аналізі складного збігу факторів, що взаємодіють між евтрофікацією та зміною клімату. Розуміння того, як не-НАВ таксони, такі як нетоксичні діатомові водорості, можуть змінюватися за прогнозованих змін умов навколишнього середовища, також важливе для розуміння, як екологічні ніші можуть стати більш сприятливими для НАВ таксонів. Розумінню цих взаємозв'язків сприяють моделі землекористування та клімату, а також фізіологічні, трофодинамічні та біогеохімічні конструкції.

3.1 Наземні та повітряні поживні речовини

Промислова фіксація газоподібного азоту (N_2) на аміак (NH_3), процес Haber Bosch, $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, вважається однією з найважливіших хімічних реакцій у світі [24] та «найбільшим окремим експериментом у глобальній геоінженерії, який коли-небудь проводився» [6]. Ця реакція призвела до появи азотних добрив, які сприяли «зеленій революції», що відповідає за збільшення виробництва продуктів харчування, що сприяло зростанню людської популяції з «2 мільярдів на початку 20 століття до >7 мільярдів людей сьогодні [25, 26]. Зростаючі тенденції до внесення азотних та фосфорних добрив очевидні практично у всіх регіонах земної кулі. У США, за оцінками, спостерігається щонайменше 5-кратне збільшення реактивного використання азоту в середньому порівняно з доіндустріальним часом [27], але це збільшення є просторово змінним, коливаючись від незначного до 35-кратного в різних районах [28].

Задokumentовані великі відмінності у використанні поживних речовин між регіонами та з часом, а також в експорті

поживних речовин за елементами. Це встановлено завдяки використанню просторового моделювання [29-33] та моделей наступного покоління, таких як Інтегрована модель оцінки глобального середовища – Глобальна модель поживних речовин (IMAGE-GNM) [34, 35]. Ці моделі показали, що на більшій частині Азії, Західної Європи та східної Північної Америки добрива та гній разом становлять найбільше джерело експорту неорганічного азоту (DIN) у гирлі річок [29]. Сільськогосподарські джерела DIN (які включають добрива, гній тварин та сільськогосподарську фіксацію N_2) разом складають близько половини загального обсягу експорту DIN у світі [29]. З іншого боку, для розчиненого неорганічного фосфору (DIP) стічні води людини є найбільшим антропогенним джерелом у більшій частині світу, а неорганічні фосфорні добрива та гній є менш значними [30, 36].

У той час як виробництво продуктів харчування та споживання палива найчастіше пов'язане з траєкторіями евтрофікації, непродовольчі товари, такі як одяг, товари для житла та промислова продукція, можуть становити до 35% світової морської евтрофікації та 38% світової прісноводної евтрофікації [37]. Виробництво сільськогосподарських культур, таких як бавовна, зазвичай не враховується в статистиці використання сільськогосподарських добрив, але може бути значним. Добрива, що вносилися під бавовняні посіви в США протягом останніх кількох десятиліть (1995-2010), були майже втричі вищими, ніж під сою, і приблизно на 40% вищими, ніж під кукурудзу.

Лише 10–30% азоту та фосфору, що використовуються в сільському господарстві, фактично потрапляє до споживачів у вигляді харчових продуктів [27, 38]. Більше половини втрачається в навколишнє середовище через прямі стоки та атмосферне випаровування/можливе осадження [39]. Фіксований азот може мати багатосторонній вплив на водні, повітряні

та ґрунтові екосистеми [38]. Таким чином, ця інтенсифікація сільського господарства супроводжується прискоренням глобального циклу азоту, тенденція, яка, за прогнозами, ще більше посилиться в найближчі десятиліття [5, 24, 34, 35, 40-42]. У таких країнах, як Китай, де внесення добрив швидко зросло, темпи утримання надлишку азоту ґрунтом фактично знижуються [43], що призводить до подальшого витоку сільськогосподарських поживних речовин у навколишнє середовище.

Виробництво тваринницької продукції зростає, щоб задовольнити зростаючий попит на м'ясо [44], а відходи тваринного походження, включаючи ті, що пов'язані з розширенням аквакультурних підприємств, можуть бути основним джерелом забруднення поживними речовинами [10, 45-48]. Використовуючи дані за період 1950-2010 років, були розроблені прості моделі опису основних потоків поживних речовин у системах аквакультури молюсків та риби [45, 46]. Ці моделі враховують річне виробництво за видами, країнами, морями та типами середовища і підкреслюють подвійний характер занепокоєння щодо розширення виробництва молюсків та риби щодо HABs. По-перше, спостерігається загальне збільшення концентрації поживних речовин під час цих операцій, а по-друге, відбувається зміна форми поживних речовин в результаті виділення та пов'язаної з цим мікробної ремінералізації [45-47]. Токсичні та рибоутворюючі водорості зазвичай пов'язані з виробництвом риби та молюсків [49, 50], тоді як водорості з високою біомасою, що утворюють цвітіння, частіше пов'язані зі ставковим виробництвом [50, 51]. Все частіше повідомляється про зв'язок між зростанням HABs і аквакультурою та пов'язаними з цим економічними наслідками [52]. Наприклад, у Китаї у 2005 році через одну подію, пов'язану з HABs і аквакультурою, було втрачено близько 2,5 мільйона доларів США доходів від риби [53]. За оцінками,

поодинокі випадки загибелі риби, пов'язані з HABs, в Кореї коштували від 1 до 100 мільйонів доларів США у втраченій рибі, тоді як у Японії такі події, за оцінками, призвели до втрат риби на суму понад 300 мільйонів доларів США [52].

На додаток до стоку та відходів тваринництва, атмосферне осадження N не тільки високе, але й зростає в багатьох регіонах, особливо у вітряних потоках від великих міст [54-56] та у підвітряних шлейфах великих тваринницьких господарств [57]. Старіші оцінки для європейських та американських прибережних вод показали, що антропогенне атмосферне відкладення азоту сприяє від 10 до 40% нового навантаження азоту [58]. Випаровування відходів життєдіяльності тварин та гною сприяє атмосферному відкладенню NH_4^+ , яке, як було показано, становить приблизно половину атмосферного відкладення азоту в середньоатлантичних естуаріях, таких як естуарій річки Нойз та прибережні води Атлантики [57, 59]. Моделювання показало, що з 1850 року спостерігається 3-кратне збільшення відкладення розчинного азоту над сушею та 2-кратне збільшення над океаном через діяльність людини. Крім того, хоча викиди NO_x можуть зменшитися на 20%, викиди NH_3 ... до 2050 року зростуть на 22% [60]. За тодішніми оцінками (2006 рік), атмосферне осадження поживних речовин в океані зараз у 20 разів більше, ніж співвідношення Редфілда для N:P [61, 62], і ці зміни також мають значні наслідки для стехіометрії N:P в озерах [63].

Від використання N та P на суші до атмосферного осадження, пропорції N та P, що потрапляють у водні системи внаслідок діяльності людини, явно змінюються. Як підкреслюється в цьому огляді [20], зміни стехіометрії мають важливі наслідки для водоростей, що містять амінокислоти (HAB). У багатьох регіонах зміни у складі поживних речовин корелюють зі зрушеннями від угруповань водоростей, де переважають діатомові, до угруповань водоростей, де переважа-

ють джгутикові. Наприклад, у регіоні моря Хуанхай у Китаї співвідношення неорганічного N:P зараз приблизно вдвічі перевищують пропорції Редфілда та приблизно в 4 рази вищі, ніж у 1990-х роках [5, 64]. Спостерігається відповідне майже 6-кратне збільшення розповсюдження НАВ та зсув до пропорційно більшої кількості динофлагелятів порівняно з діатомовими водоростями [5, 65]. Аналогічно, в регіоні Південно-Китайського моря співвідношення неорганічного N:P у водному стовпі зросло з -2 в середині 1980-х років до >20 на початку 2000-х років [64]. Окрім збільшення кількості НАВs, відбувся зсув видового складу в бік зростання домінування таких родів, як *Chattonella*, *Karenia* та *Dinophysis* [50]. У Північному морі, зі збільшенням пропорцій N відносно P у відповідь на непропорційне скорочення поживних речовин, було показано, що кількість міксотрофних динофлагелятів збільшилася, і багато з них є шкідливими видами [66].

3.2 Експорт та утримання поживних речовин

Масштаб та вплив забруднення поживними речовинами з суші та атмосфери на поширення НАВs залежить не лише від того, скільки експортується, але й від того, скільки затримується у водоймах, що приймають. Той факт, що навантаження поживними речовинами загалом зросло, сам по собі недостатній для сприяння розмноженню НАВs. Саме зміна навантаження поживними речовинами призводить до постачання потрібних поживних речовин у потрібний час, що допомагає створити умови, сприятливі для певних НАВs. Гідрографічно утримуючі зони важливі для НАВs, особливо тих, що утворюють цисти, оскільки цисти накопичуються та можуть призвести до цвітіння за сприятливих умов. За оцінками, з усіх поживних речовин, що надходять у більшість прибережних систем, 22% річкового азоту та 24% річкового

фосфору затримується [10, 67]. Естуарії в помірних регіонах Північної півкулі мають особливо важливе значення як поглиначі поживних речовин через переважання припливних систем з відносно тривалим часом перебування. Фіорди особливо ефективні для утримання поживних речовин з часом перебування до десятиліть, тоді як невеликі дельти мають низьку фільтруючу здатність. Мілководні, закриті прибережні лагуни можуть зазнавати повторного цвітіння після того, як популяція таксонів НАVs утверджується. У тропічних і субтропічних регіонах утримання може бути набагато менш ефективним, і значна частина поживних речовин, що надходять в океан, оминає прибережний фільтр і скидається безпосередньо на шельфи у великих річкових шлейфах [68].

Окрім впливу природної типології узбережжя та його особливостей на утримання та експорт поживних речовин, на транспортування поживних речовин до приймальних вод нижче за течією також впливає антропогенна зміна річкового стоку. Утримання поживних речовин в озерах збільшилося на понад 60% між 1900 і 2000 роками через будівництво водосховищ та інші антропогенні зміни стоку [34]. Будівництво дамб і водосховищ та каналізаційні стоки значно змінили час, величину, форму та стехіометрію доставки поживних речовин до узбережжя. Це пояснюється тим, що фосфор утримується ефективніше, ніж азот, під час обробки та транспортування в ґрунтах, ґрунтових водах, прибережних зонах та струмках, річках, озерах та водосховищах [34]. За оцінками, до 2030 року 93% усіх річок будуть зазнавати впливу дамб [69]. Тисячі дамб потужністю понад 1 МВт (мегават) були побудовані під час першого будівельного буму в 1950-х і 1960-х роках, а зараз спостерігається другий бум, переважно в країнах, що розвиваються [69, 70]. Для основних світових дамб реакційний фосфор (загальний розчинений фосфор + реакційноздатний твердий фосфор) є найефективнішим за рівнем

скорочення (на 43%), далі йде реакційний кремній (розчинений кремній + реакційноздатний твердий кремній) (на 21%), а потім загальний азот (12%) [71-73]. Результатом є збільшення співвідношень N:P та N:Si у річковому надходженні до прибережних районів після будівництва дамби. Збереження Si вище за течією після будівництва греблі «Три ущелини» в Китаї вважається важливим фактором, що призводить до зміни пропорцій поживних речовин на користь NABs у Східнокитайському морі [74]. Окрім зменшення загального річкового стоку, яке відбувається внаслідок будівництва греблі, великі річкові системи можуть стати фрагментованими, що перешкоджає вільному переміщенню організмів, а серйозна зміна річкового стоку змінює температурні режими, різко зменшує перенесення осаду та змінює світловий режим [75-77]. Багато роботи було проведено для розуміння цих складних гідрологічних властивостей та того, як відобразити їх особливості в моделях. Для оцінки утримання N та P в естуарії на глобальному рівні було розроблено типологічну класифікацію узбережжя, а для кожного типу узбережжя було застосовано набір загальних біогеохімічних коробкових моделей для оцінки утримання N та P з річок в естуарії на глобальному рівні [67, 78]. Змодельоване утримання N та P для окремих коробок досить добре порівнюється з даними локальних досліджень.

Вплив доставки поживних речовин із суші до озер, водосховищ та прибережних вод також є функцією фізики цих вод. Від таких особливостей, як вири, що концентрують планктон [79], до дрібномасштабної турбулентності та стратифікації, фізичні властивості відіграють важливу роль в агрегації цвітіння. Прибережні особливості, такі як береги, каньйони або острови, впливають на апвеллінг та його локальні просторові ефекти [80]. NABs часто виникають у сильно стратифікованих системах, в деяких випадках у найменших масштабах.

Підповерхневі шари клітин HABs часто спостерігаються у високостратифікованих водах, де вони накопичуються на перетині світла та поживних речовин. Тонкі шари, в деяких випадках товщиною лише від сантиметрів до метрів, можуть бути місцями щільних скупчень HABs. Bjursen and Nielsen (1991) описали «чарівний килим» *Gyrodinium aureolum*, тоді як Gentien et al. (1995) зазначили, що в деяких тонких шарах динофлагелатів переважають до 100%.

Результатом більшого розширення використання азотних добрив порівняно з фосфорними, більш агресивного зменшення вмісту фосфору зі стічних вод та з пральних засобів, а також більшого утримання фосфору та кремнію греблями та обробкою у воді порівняно з азотом, є глобальне спотворення співвідношень навантажень поживними речовинами [6, 48]. Успіх НАВ полягає на перетині фізіологічних адаптацій шкідливих видів водоростей та/або штамів (популяцій), умов навколишнього середовища, включаючи правильні пропорції поживних речовин, взаємодію з організмами (біогеохімічно і трофодинамічно), та фізичної динаміки, яка змінює абіотичні умови та/або агрегує чи розсіює клітини (або може змінювати абіотичні умови сприятливим чи несприятливим чином), що, своєю чергою, сприяє або пригнічує їхній ріст [19].

3.3 Складний зв'язок

IPCC, 2018_[1] та Національна оцінка клімату США [2] на основі числених модельних конструкцій зробили висновок, що до 2050 року відбудеться суттєве потепління. Однак, траєкторії зміни поживних речовин набагато менш визначені. Існують невизначеності з кліматичними моделями і кожна модель має свою власну властиву упередженість або невизначеність [81], що особливо характерно для поживних речовин. Майбутні прогнози евтрофікації були зроблені з ви-

користанням набору припущень з Оцінки екосистеми тисячоліття (Millennium Ecosystem Assessment MA). Було розроблено чотири різні сценарії, засновані на сюжетних лініях, розроблених IPCC та перетворених на зміни основних антропогенних рушійних сил, тобто демографії, економічного розвитку та сільськогосподарського виробництва [82]. Кожен із цих сценаріїв відрізнявся своїми глобальними та регіональними, а також проактивними та реактивними перспективами екологічного управління. Але всі сценарії показують, що до 2050 року можна очікувати значного збільшення річкового експорту N та P до прибережних екосистем, особливо у Південній та Східній Азії, а також у багатьох країнах Південної Америки та Африки [48]. Для того, щоб гарантувати продовольчу безпеку населення країн, що розвиваються, а також запобігти деградації земель або відновити родючість ґрунту, використання добрив у цих частинах світу має збільшитися. Як наслідок, втрати поживних речовин внаслідок вимивання, випаровування та стоку неминуче зростуть. Водночас урбанізація та відставання в підключенні до каналізації та очищенні стічних вод призведуть до збільшення скидання поживних речовин у поверхневі води в країнах, що розвиваються. Таким чином, прогнозується, що до 2050 року ризик НАВ пошириться в Південній Америці та Африці, зросте у Східній Азії, де вже існує високий ризик, але може знизитися в деяких частинах світу, якщо буде досягнуто вищої ефективності використання сільськогосподарських добрив та покращення управління стічними водами, як це прогнозується в районах з проактивними, регіональними екологічними діями [48].

Хоча тенденція використання та експорту поживних речовин у водні системи постійно зростає, є ознаки того, що забруднення поживними речовинами може сповільнюватися в деяких регіонах. Важливі тенденції до зниження прогнозуються в Європі, а стабілізація - в Північній Америці та

Австралії. Регіональне скорочення поживних речовин, що залежить від місцевих управлінських рішень, є найбільш мінливим. Саме з середини 1980-х та 1990-х років основні промислово розвинені країни почали скорочувати використання фосфору, виключаючи його з мийних засобів та вдосконалюючи процеси очищення стічних вод, які, як правило, ефективніше видаляють фосфор, ніж азот [83, 84]. У США, де використання добрив та гною відстежується за штатами, можна побачити, що не лише існують значні відмінності у пропорційному використанні азоту та фосфору за штатами, але й більшість штатів зменшили використання добрив у період з 2007 по 2011 рік порівняно з періодом з 2002 по 2006 рік. Більше штатів взяли на себе контроль над фосфором, ніж над азотом, і хоча деякі штати збільшили використання як азоту, так і фосфору, більше штатів збільшили використання азоту порівняно з фосфором. Існують також докази того, що Китай, де в останні десятиліття спостерігалось масове цвітіння як у морських, так і в прісноводних водоймах [5], значно інвестує в екологічні проблеми, включаючи заходи щодо скорочення вмісту поживних речовин. Ступінь, до якого ці скорочення будуть реалізовані в майбутньому, залишається предметом спекуляцій, але враховуючи вищезгадану зміну в моделях використання добрив та тенденції до скорочення поживних речовин, очікується, що стехіометрія стоку продовжуватиме змінюватися. Це призведе до подальших тенденцій до зростання співвідношення N:P у багатьох водоймах-приймачах [5, 6, 42, 85].

Вплив зміни стехіометрії на вміст поживних речовин у клітинах (НАВ) є важливим фактором, який слід враховувати при оцінці того, як НАВ можуть змінюватися в майбутньому океані. Для розуміння взаємозв'язку впливу зміни температури та поживних речовин, застосування ключових принципів екологічної стехіометрії [86] та метаболічної екології [87,

88] допомогло у структуруванні концептуальних ідей. Згідно з цими принципами, основна увага приділяється пов'язаним змінам у характеристиках росту, дихання, розміру тіла та стехіометрії поживних речовин [89]. Спираючись на ці принципи, Meunier et al. (90) прогнозують, що збільшення співвідношення N:P в екосистемах повинно змістити спільноти до систем з домінуванням ознак вищих оптимальних співвідношень N:P, вищої спорідненості до фосфору, зменшенням утримання азоту та збільшенням зберігання фосфору. Це багато ознак НАВ. Навіть з урахуванням цих рис та індивідуальних реакцій, а також пов'язаних з ними об'єднуючих теорій, невідомі аспекти «постійно мінливого світу» роблять прогнози надзвичайно складними, особливо стосовно НАВs.

3.4 Тепліший, екстремальніший клімат

3.4.1 Температура

Зміни температури, безумовно, впливають на середовище існування НАВs. Підвищення температури повинно позитивно впливати на таксони з вищим температурним оптимумом для росту, водночас негативно впливаючи на таксони, які мають нижчий температурний оптимум. Діатомові водорості належать до тих таксонів, які зазвичай мають нижчий температурний оптимум, і їх давно описують як «холодноводну флору» [91-93]. На противагу цьому, багато видів ціанобактерій та динофлагелятів, включаючи види НАВ, віддають перевагу теплішим температурним умовам [94, 95]. Однак не всі види природно зустрічаються в температурному оптимумі, оскільки ріст є функцією сукупності факторів навколишнього середовища. Температури також впливають на спільноту організмів, в яких можуть жити шкідливі види водоростей, включаючи бактерії, віруси, конкуруючі таксони фітопланк-

тону та травоядних [17]. Токсичність багатьох шкідливих таксонів водоростей також зростає з потеплінням [21, 66].

Також було показано, що температура змінює хімічний склад організмів. У метааналізі Yvon-Durocher et al. [96] пояснювали послідовне зростання співвідношень N:P та C:P у водоростях з потеплінням як функцію зниження клітинного Р. Аналогічно, посилений рівень CO₂ також може змінювати хімічний склад клітин, що призводить до збільшення співвідношення С:поживні речовини у фітопланктоні [97, 98]. Таке збільшення змінює трофічну ефективність, якість їжі та, зрештою, харчові мережі [86, 98, 99]. Наприклад, вища стехіометрія С:поживні речовини у фітопланктоні вважається гіршою за якість їжі для зоопланктону [100]. Fu et al. [65] порівнювали вміст С та N у клітинах *Heterosigma akashiwo* та *Prorocentrum minimum* за різних умов CO₂ та температури, і хоча стехіометрія клітин рафідофіта була змінена, стехіометрія динофлагеляту – ні.

Вважається, що тепліші води сприяють меншим клітинам, оскільки вони можуть ефективніше збирати світло та поживні речовини та зберігають своє положення в евфотичній (повністю освітленій сонцем) зоні [101-103]. Дійсно, в океанах дрібні клітини домінують у теплих водах з низьким вмістом поживних речовин, а більші клітини частіше асоціюються з прохолодними водами з більшим вмістом поживних речовин [104, 105]. Зміни до менших клітин були передбачені експериментальними дослідженнями Sommer et al. [106] та Moran et al. [107], а також дослідженнями Yvon-Durocher et al. [108]. Вищі температури повинні призвести до зниження потреби в елементах N та Р через зниження потреби в білках та РНК, і разом з цим може відбутися зменшення розміру клітин [109]. У минулих кліматичних змінах діатомові водорості зазнавали змін розміру, причому менші клітини постійно асоціювалися з періодами потепління [110, 111]. У Великих озе-

рах спостерігається зсув до менших клітин, пов'язаний з потеплінням та посиленням стратифікації [112]. Однак у роботі Peter and Sommer [113] було показано, що вплив температури на розмір клітин опосередковується обмеженням поживних речовин; нахили залежності температури від розміру ставали більш негативними, чим жорсткішим був стрес від поживних речовин, а при найнижчому накладеному стресі від поживних речовин розміри клітин суттєво не змінювалися з температурою.

3.4.2 Стратифікація

Серед стресових факторів, пов'язаних з теплішими водами, є зміна градієнтів щільності та посилення стратифікації [13, 22] (Стратифікація — це термін, що означає процес розподілу на шари (страти) або розшарування). Вищі температури сприяють підвищенню стабільності водного стовпа, що має подвійний ефект: збільшення швидкості занурення для більших таксонів та зменшення потоку поживних речовин з глибших вод [101]. Підвищена теплова стратифікація сприяє відомим видам ціанобактерій, що утворюють цвітіння, які контролюють своє вертикальне положення за допомогою внутрішньої регуляції плавучості або є діазотрофами [22, 114, 115]. У морських водах ця підвищена стратифікація може також сприяти розвитку джгутикових, які можуть плавати, щоб отримувати необхідні поживні речовини з глибших вод, або які можуть отримувати свої поживні речовини шляхом поглинання частинок [13, 116, 117].

Також прогнозується, що при потеплінні виникнуть світлові ефекти, і розмір клітин та структура спільноти знову зміняться. Зі збільшенням стратифікації та обмілінням змішаних шарів, перевагу можуть мати ті клітини, які менш схильні до фотоінгібування [103]. Знову ж таки, перевагу мають менші

клітини, оскільки вони зазвичай мають більшу площу поперечного перерізу для фотохімічних реакцій, але швидше відновлення фотопошкоджень [118]. Цей ефект є синергетичним з температурою. Клітини збільшують вміст світлозбиральних пігментів зі збільшенням фотохімії нижче за течією (з підвищенням температури) [119, 120]. Малі клітини долають цей ефект.

3.4.3 Опади, частота штормів, посуха

Зміни клімату можуть додатково впливати на поширення шкідливих видів водоростей через змінені режими випадіння опадів, включаючи збільшення посух у деяких регіонах та/або збільшення частоти чи інтенсивності штормів в інших регіонах [15, 22]. Епізодичні штормові події та мінливість клімату впливають на час потоку прісної води, час перебування води у воді, величину та час імпульсів поживних речовин та результуючі біотичні реакції [15]. Згідно з звітом ІРСС [121] та останньою національною оцінкою клімату США [2], екстремальна спека та опади зростають в останні десятиліття, і, за прогнозами, вони зростатимуть за частотою та інтенсивністю в наступні десятиліття. У ранньому огляді зміни клімату в усьому світі Easterling et al. [122] зазначили, що зміни загальної кількості опадів посилюються в екстремальних умовах, а зміни середньої температури супроводжуються більшою кількістю екстремальних температур. Використовуючи історичні спостереження та великий ансамбль кліматичних моделей, Diffenbaugh et al. [123] кількісно оцінили вплив глобального потепління на екстремальну спеку та опади в усьому світі та виявили, що історичний кліматичний вплив збільшив ймовірність найвологіших 5-денних періодів на 41% у всьому світі. Ця статистика подій з високою кількістю опадів включає повені через сильні шторми, як прикладом

цього став 2017 рік, коли численні тропічні шторми та урагани вразили води Мексиканської затоки та Карибського басейну, з піком впливу протягом осіннього сезону.

Ураган «Флоренс» (вересень 2018 року) є одним із таких прикладів, коли кількість води, що дорівнює об'єму Чесапікської затоки, випала у вигляді опадів до штатів Північна та Південна Кароліна. Безсумнівно, ці екстремальні опади та повені змінюють прибережне середовище існування та можуть створювати умови, більш сприятливі для НАВs, через величезну кількість пов'язаного з ними стоку, оскільки постачання поживних речовин тісно пов'язане з надходженням прісної води [124, 125], що, у свою чергу, зумовлено регіональною мінливістю клімату [126-130]. Виявлено, що ріст надходження прісної води та вищі температури підвищують ймовірність та середовище існування принаймні деяких типів бактеріальних ареалів [17, 22, 94].

Очікується, що зміни клімату призведуть до зміни сезонності, з довшими веснами та осінню, а також спекотнішим літом у деяких районах. Очікується, що клімат в Чесапікській затоці стане більш вологим, і прогнозується, що це збільшить навантаження азоту, навіть за відсутності збільшення наземних застосувань; очікується збільшення потоку азоту вниз по річці Саскуеханна (головній притоці Чесапікської затоки) на 17% до 2030 року та на 65% до 2095 року лише через зміни стоку [44]. Виходячи з моделей зменшення масштабу клімату для регіону Чесапікської затоки, прогнозованих на 2041-2070 роки, ці навантаження азоту не тільки збільшаться навесні, але й значно зросте співвідношення DIN (розчинений неорганічний азот) :DIP (розчинений неорганічний фосфор). Це збільшить потенційне середовище існування для таких видів, як *Prorocentrum minimum*, які зазвичай зустрічаються навесні за таких асиметричних пропорцій неорганічних поживних речовин [131, 132]. Існує безліч прикладів цвітіння водорос-

тей, що відбувається невдовзі після ураганів та пов'язаних з ними опадів, а в деяких випадках триває довго після них [127, 133, 134]. Протягом кількох днів після урагану Ізабель у 2003 році в Чесапікській затоці розвинулося велике цвітіння фітопланктону, пов'язане зі збільшенням навантаження поживними речовинами [127]. Цвітіння пікоціанобактерії *Synechococcus* у східній частині затоки Флориди, яке тривало понад 18 місяців, відбулося після надходження поживних речовин із високого рівня прісноводного стоку, спричиненого ураганами Катріна, Ріта та Вільма у 2005 році [135]. Також у Флориді скиди води з озера Окічобі до лагун на східному узбережжі прискорилися влітку 2016, 2017 та 2018 років через сильні дощі, а забруднення поживними речовинами, що переносилося цими потоками, призвело до того, що було названо «гуакамоле-густим» цвітінням ціанобактерій, здебільшого *Microcystis* [136]. У 2018 році західне узбережжя Флориди пережило найбільше та найстійкіше цвітіння *Karenia brevis* за майже 10 років, яке тривало понад рік, залишивши після себе спустошення у вигляді загибелі диких тварин, проблем зі здоров'ям людей та економічних наслідків [137, 138]. Існують вагомі докази того, що інтенсивність цвітіння *K. brevis* у 2018 році була пов'язана з інтенсивними повеннями та стоком, що сталися після урагану Ірма восени 2017 року. Це цвітіння, ймовірно, підтримувалося невинною вологою погодою, яка тривала до середини 2018 року та призвела до перезволоження ґрунту та переповнення озер, річок та струмків [139]. Зі стоком від урагану Ірма цвітіння, ймовірно, підживлювалося надходженням поживних речовин, що дозволило рясно рости клітинам *K. brevis*, які зазвичай починають свій ріст біля берега. Влітку 2018 року це цвітіння перемістилося до берега, де воно зіткнулося з додатковими джерелами поживних речовин, які підтримували його, і разом з теплими літніми водами ріст ще більше стимулювався. Серед цих додаткових джерел

поживних речовин може бути посилений потік, насичений поживними речовинами, з річки Калусахатчі, пов'язаний з тими ж скидами озера Окічобі, які, як вважається, підтримують згадане вище цвітіння *Microcystis*. Останнє таке масове цвітіння *K. brevis* відбулося у 2005-2006 роках, тривало понад 16 місяців, і знову ж таки, ймовірно, спочатку було спричинене численними ураганами, які пройшли через Флориду та над нею того року.

У прибережних лагунах, де річкове надходження не є домінуючим джерелом надходження поживних речовин, мінливість клімату може змінити надходження поживних речовин з ґрунтових вод [140]. Довгострокові зміни або посилення кліматичних сил, таких як мусони або міжрічні коливання, такі як ті, що пов'язані з південним коливанням Ель-Ніньйо (ENSO), або довгострокові цикли, такі як Північноатлантичне коливання (NAO) та Тихоокеанське декадне коливання (PDO), також можуть змінити умови для видів НАВ. Наприклад, на півночі Піренейського півострова шкідливий динофлагелят *Gymnodinium catenatum* був численним у середині 1980-х років, коли відбувся перехід від умов, сприятливих для низхідного опускання, до умов, сприятливих для апвелінгу (підйому глибинних вод у верхні шари океану), після зміни індексу Північноатлантичного коливання (NAO) [141]. Наприкінці 2013 року та протягом більшої частини 2016 року в північно-східній частині Тихого океану утворилася аномально тепла вода [142, 143], що пов'язано з надзвичайно сильним впливом Ель-Ніньйо. Тепла вода перемістилася через континентальну окраїну, зрештою поширившись від південної Каліфорнії до Аляски до весни 2015 року. У поєднанні із сезонним апвеллінгом умови були ідеальними для *Pseudo-nitzschia*, яка мала достатньо поживних речовин для розмноження, а також відповідну температуру для швидкого росту. Нормативні рівні вмісту доміючої кислоти перевищувалися

вздовж усього узбережжя протягом місяців, а вплив токсинів відчувався на багатьох рівнях харчового ланцюга, від бритве-подібних молюсків та крабів Дандженесс до морських левів, китів та морських свиней [144]. Це було найбільше токсичне цвітіння *Pseudo-nitzschia* на Західному узбережжі і воно віщує майбутні спалахи в умовах підвищення температури та надходження поживних речовин [145].

Однак реакція на зміну опадів далеко не певна. Більші коливання солоності, такі як ті, що спостерігаються в естуаріях зі зміною опадів, можуть сприяти галотолерантним та евригалінним видам [65]. Багато видів *Prorocentrum* відповідають цьому опису, як показано для *P. lima*, у якого було виявлено, що ріст і токсичність обернено пропорційні солоності [146]. У *Karlodinium veneficum* низька солоність знижувала темпи росту, але збільшувала клітинну токсичність [147]. Аналогічно, *Karenia brevis* може бути більш токсичною за зниженої солоності [148]. Однак такі реакції мають велику мінливість, і багатосерійний аналіз *Pseudo-nitzschia*, фактично, показав протилежну картину [149].

Примітка.

Галотолерантні види — це організми, які віддають перевагу життю в умовах низької солоності (прісні водойми або звичайні ґрунти), але здатні витримувати підвищену концентрацію солей (NaCl) у навколишньому середовищі.

Евригалінні види — організми, що здатні адаптуватись до широкого спектра солоності.

Хоча екстремальні шторми та опади прямо та опосередковано пов'язані з багатьма подіями НАВ, посуха та її наслідки, лісові пожежі, також можуть бути пов'язані зі стоком та збагаченням поживними речовинами. Лісові пожежі 2017-2018 років на заході США були масштабними, і було підраховано, що через очікувану меншу кількість днів снігового покриття на більшій частині заходу, у найближчі десятиліття

можна очікувати довших та інтенсивніших сезонів пожеж [2]. Клімат також змінює час настання сезону дощів, як показано на прикладі Каліфорнії, яка в останні роки зазнала затримки сезонів дощів та збільшення кількості пожеж. Пожежі змінюють властивості ґрунту, що дозволяє збільшити стік, коли йде дощ. Залежно від рельєфу місцевості, стік у рік після пожежі може збільшитися на 30%, а втрата рослинності ще більше призводить до ерозії [150]. Пожежі також збільшують доступність поживних речовин у ґрунті завдяки горінню та прискореним процесам розкладання. Крім того, багато антипіренів, що використовуються для гасіння пожеж, є сполуками, що містять NH_3 та фосфор. Каліфорнія застосувала понад $5,5 \times 10^{-7}$ літрів антипіренів у 2017 році, а в 2016 році Лісова служба США застосувала 7×10^{-7} л на національних лісових системах по всій країні.

3.4.4. Складна біогеохімія

Тенденції потепління спричиняють масштабні зміни в циклі вуглецю (C), що має значний пов'язаний з цим вплив на рН, і тому очікується, що зміни, що відбуваються у водній хімії C через зростання рівня атмосферного CO_2 , впливатимуть на організми, чутливі до рН. Збільшення рівня CO_2 також може сприяти водоростям, які залежать від дифузного CO_2 , а не від HCO_3^- як джерела C, або тим, які можуть знижувати регуляцію своїх механізмів концентрації вуглецю (CCMs) і, таким чином, перерозподіляти енергію на інші шляхи [151-154]. Цей останній опис включає багато шкідливих видів водоростей, таких як *Amphidium carterae* та *Heterocapsa oceanica* [155], але це стосується не всіх видів водоростей (НАВ). Зміни рН через збільшення CO_2 також можуть змінити середовище існування для НАВ. Зі зниженням рН є деякі докази того, що ціанобактерії можуть

витісняти еукаріотичні водорості; лабораторні дослідження показують, що за таких умов деякі ціанобактерії збільшують темпи росту [22]. У високопродуктивних системах з високим вмістом біомаси значення рН суттєво змінюються протягом доби або протягом життєвого циклу цвітіння. У таких системах траєкторія рН часто є зростанням, а не зниженням, що є домінуючим напрямком змін, які відбуваються через збільшення вмісту CO_2 та зміну клімату. Значення рН >9 зазвичай трапляються під час густого цвітіння [156-161]. Ці динамічні коливання рН створюють інші проблеми для організмів, ніж наслідки підкислення внаслідок кислотних відкладень та зміни клімату, які впливають на оліготрофні води (наприклад, великі оліготрофні озера та пелагічні океанічні води). Такий підвищений рН, у свою чергу, може змінити бактеріальний метаболізм, а також впливати на біогеохімічний кругообіг N, включаючи хімію $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ та такі процеси, як нітрифікація, денітрифікація та дисимільційне відновлення NO_3^- до NH_4^+ (DNRA), а також на витік фосфору з осаду [159, 160, 162-165].

Прогноз щодо сприятливості дрібних клітин до потепління також залежить від умов поживних речовин, оскільки спектр розмірів зазвичай збільшується в екосистемах, збагачених поживними речовинами [166, 167]. Але прогнози змін розміру клітин не такі прості. У дослідженні різного впливу CO_2 на діатомові водорості різного діаметра, Wu et al. [168] виявили, що більші клітини непропорційно стимулювалися, що підтвердили Tortell et al. [169], які також спостерігали перехід до більших клітин діатомових водоростей (від малих пенат до великих центричних водоростей, що утворюють ланцюги) зі збільшенням CO_2 .

Flynn et al. [170] у серії експериментів, поєднаних з моделюючими підходами, проілюстрували складність впливу підкислення та евтрофікації (або деєвтрофікації) океану на

сукцесію видів фітопланктону. Використовували три види, слабо кальцифікуючий штам нерухомого примнезіофіта (*Emiliana huxleyi*), рухомий криптофіт (*Rhodomonas sp.*) та кремніючу діатому водоросль (*Thalassiosira weissflogii*). Культури вирощували в сучасних умовах рН (8,2), більш кислих, майбутніх умовах рН (7,6) та більш лужних умовах, що відповідають густому цвітінню (8,8). Вони також порівнювали культури, в яких рН дозволяли дрейфувати від початкових умов, і ті, в яких початкові умови підтримувалися шляхом додавання кислоти або лугу. Ріст *Thalassiosira* та *Emiliana* зменшився майже вдвічі в основних культурах, де рН дозволяли дрейфувати, але їх ріст був подібним або дещо посиленням у системах з кислотним дрейфом. Існувала незначна різниця між *Rhodomonas*, вирощеними в дрейфових системах з різним початковим рН, принаймні протягом фази насиченості поживними речовинами. Вони поєднали ці результати з моделями, і коли порівнювали емерджентні зв'язки для пар видів, стали очевидними потенційні вікна можливостей для кожного конкуруючого виду. Зростання *Emiliana* було сприятливим за існуючого рН, тоді як більш кислий та основний стан був несприятливим. *Rhodomonas*, який мав найнижчий максимальний темп росту, мав найвищий конкурентний потенціал за підвищеного рН, але лише за наявності достатньої кількості поживних речовин; ці умови, ймовірно, пов'язані з евтрофними зонами під час цвітіння. *Rhodomonas* та інші криптофіти можуть служити їжею для міксотрофних НАВс. Робота Flynn et al. [170] також припустила, що, у поєднанні з впливом на тварин, підкислення океану та евтрофікація збільшать частоту НАВс, включаючи цвітіння міксотрофних видів. Взаємодіючий вплив рСО₂, температури та постачання поживних речовин також ускладнює інтерпретацію впливу рСО₂ на токсичність НАВ [23, 171]. Щодо впливу СО₂ та рН на

токсичність НАВ література в кращому випадку суперечлива. Значною мірою це пов'язано з різними методологіями досліджень [65, 103, 172]. Наприклад, Lundholm et al. [173] та Trimborn et al. [174] виявили, що *Pseudo-nitzschia* підвищує токсичність при вищому рН, тоді як Sun et al. [175] та Tatters et al. [176] виявили, що рівень токсинів зростає при вищих рівнях CO_2 . Високий рівень CO_2 може впливати на токсичність НАВ різними шляхами. Синтез принаймні деяких токсинів залежить від світла, як у випадку з продукцією карлотоксину *Karlodinium veneficum* та продукцією сакситоксину *Alexandrium catenella* [177, 178]. Це свідчить про те, що оскільки фотосинтез залежить від зміни pCO_2 , синтез токсинів також може бути змінений.

3.5 Діатомові водорості можуть зазнавати непропорційного стресу

Більшість зусиль щодо опису впливу евтрофікації та зміни клімату – окремо чи разом – на НАВс зосереджені на видах НАВ [10, 17, 19, 21- 23, 65]. Також доречно дослідити вплив на діатомові водорості, що не належать до групи НАВ, та причини, чому їхня конкурентоспроможність може змінюватися. Тут враховується кілька факторів. Якщо діатомові водорості, що не належать до групи НАВ, менш схильні бути конкурентами, то НАВ, що не належать до групи НАВ, можуть мати потенціал стати більш поширеними, навіть за відсутності специфічних сприятливих адаптацій.

Діатомові водорості часто процвітають у холодніші сезони, більш поширені в полярних та помірних регіонах і, як правило, мають нижчий температурний оптимум, ніж інші групи мікрowodоростей. Очікується, що діатомові водорості матимуть низьке співвідношення N:P і тому будуть витіснені з конкуренції, якщо співвідношення N:P у середовищі збіль-

шитися [179]. Діатомові водорості також мають облігатну потребу в розчиненому кремнії (DSi), а асиметричні зміни N відносно DSi, що виникають внаслідок затримки DSi, обмежують постачання цього необхідного елемента. Менш добре усвідомлюється те, що склад діатомових водоростей також може змінюватися з евтрофікацією та змінами стехіометрії поживних речовин. Наприклад, у Жовтому морі, у зв'язку зі зниженням навантаження DSi, але збільшенням N, спостерігалася, здавалося б, нелогічна зміна до більш сильно кремнієвих діатомових водоростей взимку [180]. Вважається, що секвестрація Si у стулках цих сильно кремнієвих діатомових водоростей має біогеохімічний наслідок ослаблення кремнієвого насоса та уповільнення розчинення біогенного Si, тим самим зменшуючи доступність Si для подальшого росту діатомових водоростей у наступні сезони та збільшуючи вікно можливостей для літнього росту недіатомових таксонів НАВ [180].

У світі зі зростанням рівня CO₂ діатомові водорості також можуть бути не вигідно позиціоновані в конкуренції з тими клітинами, яким бракує механізмів концентрації C (CCM) [65, 181, 182]. Діатомові водорості мають високоефективні CCM для досягнення високої швидкості карбоксилювання до оксигенації [183]. Діатомова водорість *Thalassiosira pseudonana* використовує позаклітинну карбоангідразу для безпосереднього поглинання HCO₃⁻ [184], активність якої знижується за підвищених рівнів CO₂ [185, 186]. У ціанобактерій їхні CCM також можуть вимикатися за дуже високих рівнів CO₂ [187-189]. Як підсумували Gao and Campbell [190], зниження регуляції CCM не тільки зменшує спорідненість до CO₂, але й змінює енергетичний баланс у клітині, що призводить до змін клітинного дихання. Зміна pH клітини може ще більше збільшити розподіл енергії в клітинах, пов'язаний з транспортом іонів через клітинну мембрану [191]. Як *T. pseudonana*, так

і *Phaeodactylum tricornutum* показали підвищену швидкість фотодихання, до 23-27%, за умов підвищеного рівня CO_2 [160, 165].

Діатомові водорості є NO_3^- -опортуністами. Наприклад, в естуаріях та системах апвеллінгу, де переважають річки, поява багатьох швидкозростаючих видів діатомових водоростей тісно пов'язана з великим та/або частим додаванням NO_3^- [192, 193]. Діатомові водорості зазвичай є домінуючими протистами у водних товщах, багатих на NO_3^- , під час весняного цвітіння. Морські пелагічні екосистеми з переважно джерелами NO_3^- часто характеризуються домінуванням діатомових водоростей [194, 195] і зазвичай мають короткі, ефективні харчові мережі біля основних природних рибальських господарств (наприклад, узбережжя Перу) та високі темпи експорту органічної речовини з фотичної зони (*освітлюваний сонцем верхній шар води водоймища*) [196]. Таким чином, діатомові водорості знаходяться у явно не вигідному становищі зі зміщенням форми азоту від окисленого азоту до більш хімічно відновлених форм азоту. Майже 60% усіх азотних добрив, що зараз використовуються у світі, мають форму сечовини ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) [197, 198]. Більше того, поглинання NO_3^- та його відновлення до NH_3 зазвичай зменшується за вищих температур, особливо вище 15-18 °C [193, 199], що додатково свідчить про негативний вплив підвищення температури на діатомових водоростей.

Численні приклади з'являються з прямих експериментів, які показують, що якісні зміни поживних речовин впливають на склад угруповання, навіть коли навколишні поживні речовини, здається, знаходяться в насичувальній частині кривої реакції. У дослідженнях мезокосму Glibert and Berg [200] показали, що поглинання NO_3^- безпосередньо пов'язане з часткою діатомових водоростей в угрупованні, тоді як частка поглинання NH_4^+ прямо пропорційна частці ціанобактерій

в угрупованні. Аналогічно, в експериментах, проведених у багатій на поживні речовини дельті затоки Сан-Франциско, пропорційно більше хлорофілу а та фукоксантину (зазвичай ознаки діатомових водоростей) вироблялося в вольерах, збагачених NO_3^- , ніж в обробках з таким самим загальним збагаченням N за рахунок NH_4^+ . В останньому випадку вироблялося пропорційно більше хлорофілу b (зазвичай ознаки хлорофітів, тобто зелених водоростей) та зеаксантину (зазвичай ознаки ціанобактерій) [201]. Токсичні види ціанобактерій також, здається, переважають над діатомовими водоростями, коли N надходить у хімічно відновлений, а не в окислений формі, як показано у гіперевтрофних озерах Тайху, Китай, та Окічобі, Флорида [202], хоча ці ціанобактерії також можуть рости, коли NO_3^- є доступною формою. Harris et al. [203] повідомляли, що в озерах Середнього Заходу біомаса ціанобактерій зростала із збільшення частки NH_4^+ відносно NO_3^- . В евтрофному Західному озері, Ханчжоу, Китай, Jackson [204] показав, використовуючи мезокосмічні експерименти, що збагачення вже багатих на поживні речовини вод хімічно відновленими N-субстратами призводить до збільшення кількості ціанобактерій та хлорофітів. В аналогічних експериментах збагачення води з іншого евтрофного Західного озера, цього разу у Флориді, NH_4^+ призвело до збільшення чисельності пікоціанобактерій, тоді як збагачення NO_3^- плюс PO_4^{3-} призвело до проліферації діатомових водоростей [205]. Також спостерігалася втрата диноджгутикових водоростей, що містять перидинін, при обробці NO_3^- та циптофітів при обробці NH_4^+ . Domingues et al. [206] також показали, що збагачення NH_4^+ у прісноводному припливному естуарії сприяло розвитку хлорофітів та ціанобактерій, тоді як діатомові водорості розмножувались при збагаченні NO_3^- . Дослідження Berg et al. [207] перевіряло, чи ростуть діатомові водорості швидше під NO_3^- , ніж NH_4^+ , недіатомові водорості швидше під NH_4^+ порівня-

но з NO_3^- , на основі перемикання культур між середовищами кожні кілька днів росту. Їхні висновки дали дуже мінливі результати, а інтерпретація цих результатів була ускладнена тим фактом, що тестовані види відрізнялися за розміром на порядки, а розміри внутрішніх поживних пулів не вимірювалися, а також внутрішні пули не виснажувалися перед вимірюванням швидкості росту на новому середовищі. Більші клітини мають більші внутрішні пули, які виснажуються з іншою швидкістю порівняно з малими клітинами. Нещодавній синтез 16-річного моніторингу, поєднаного з біоаналізами збагачення, в басейні річки Ку'Аппель на півдні Саскачевану, Канада, ілюструє складний взаємозв'язок клімату та забруднення поживними речовинами для цих озер з жорсткою водою [208]. Ці озера мають прохолодніші та триваліші весни через раннє танення льоду, але вони також мають тепліше літо. Встановлено більше весняне пригнічення росту діатомових водоростей та більша літня стимуляція, а також більш раннього початку літо, тоді як для ціанобактерій при збагачення NH_4^+ ці реакції були більш вираженими, коли рівні фосфору були низькими. Експерименти Donald et al. [209, 210] показали, що для одного з цих гіперевтрофних озер збагачення NH_4^+ призвело до пропорційно більшого збільшення кількості ціанобактерій.

3.6 Домінування міксотрофів

Фундаментальні фізіологічні процеси, такі як активність ферментів, зазвичай передбачають, що поживні речовини повинні засвоюватися автотрофами ефективніше в умовах потепління. Таким чином, автотрофи повинні мати перевагу, коли поживні речовини та температура зростають. Однак, дисбаланс поживних речовин переважає у водних екосистемах, від евтрофних до оліготрофних. Серед бага-

тьох «стратегій» для подолання нестехіометрично збалансованого середовища є отримання поживних речовин в альтернативній формі [211]. Важливим прогресом у розумінні НАВс та їх живлення за останнє десятиліття стало зростаюче визнання важливості міксотрофії. Колись вважалося, що організми, які можуть поєднувати фототрофію та фаготрофію, є лише рідкістю, але зараз визнано, що основна частина цієї харчової мережі підтримується спільнотами протистного планктону, які є міксотрофами [212]. Багато авторів припускають, що міксотрофія є функціональною та вигідною в середовищах з дефіцитом поживних речовин як механізм доповнення запасів поживних речовин [213-215]. Також було висловлено припущення, що міксотрофи поширені в середовищах, багатих на поживні речовини [216], особливо там, де поживні речовини можуть бути в незбалансованих пропорціях [217]. Міксотрофія фундаментально змінює розуміння планктонних харчових мереж, дозволяючи первинним продуцентам отримувати поживні речовини безпосередньо від здобичі, такої як бактерії та водорості-конкуренти, і навіть від своїх хижаків. Міксотрофи процвітають в умовах, коли одночасне отримання світла та поживних речовин стає складним. Маючи світло зверху, але основні джерела поживних речовин, як правило, знизу, міксотрофи поєднують два зазвичай несумісні завдання. Міксотрофія є не просто адитивною чи замісною з фотосинтезом; вона радше синергетична. Таким чином, завдяки міксотрофії відбувається забезпечення додатковими поживними речовинами (N, P, Fe) з їжі для підтримки первинного виробництва, разом із внеском C для доповнення фотосинтезу в умовах обмеження світла (включаючи ніч). Більше того, екофізіологія (харчова якість) організмів-компонентів, присутніх в екосистемі, впливає не лише на їхній власний потенціал росту, але й на діяльність інших: клітинний склад водоростей, наприклад,

має наслідки для тварин та їхніх емерджентних властивостей з потенціалом для позитивного зворотного зв'язку, що генерує первинних продуцентів [218, 219].

Міксотрофні динофлагеляти можуть поглинати широкий спектр різних видів здобичі, включаючи бактерії, інші водорості та протисти, а також тканини риб [215, 216, 220-223]. Вважається, що ціанобактерія *Synechococcus* є джерелом їжі для багатьох міксотрофів [224] завдяки своїй повсюдній поширеності як у відкритих, так і в прибережних водах, потенціалу для високих темпів росту [225], високому вмісту азоту порівняно з фосфором [103] та співіснуванню з багатьма динофлагелятами [226]. Динофлагелят червоних припливів Флориди, *Karenia brevis*, має здатність поїдати *Synechococcus* зі значною швидкістю [224, 227] та збільшувати темпи росту при годуванні [227]. Численні приклади інших видів, таких як *Karlodinium veneficum* та *Margalefidinium (Cochlodinium) polykrikoides* [228, 229], також показали, що міксотрофія сприяє збільшенню швидкості росту [216].

Міксотрофія може забезпечити додаткове постачання N, P та C, коли існує елементарний дисбаланс у розчинених (у водному стовпі) поживних субстратах [213, 215]. Лабораторні експерименти також показують, що принаймні для деяких міксотрофів трофіка сильно залежить не лише від їхнього фізіологічного чи харчового стану, але й від стану їхньої здобичі [230, 231]. Міксотрофія також може мати особливе значення для підтримки цвітіння, дозволяючи йому зберігатися протягом триваліших періодів, ніж було б, якби клітини залежали лише від наявності розчинених поживних речовин [227].

Більшість шкідливих динофлагелятів, гаптофітів та рафідофітів є певною мірою міксотрофами, багато з яких живляться своїми автотрофними конкурентами, а багато з них самі стають здобиччю для інших міксотрофів [217, 232]. У деяких випадках токсини використовуються для захоплен-

ня здобичі і, таким чином, безпосередньо пов'язані з міксотрофною здатністю організмів [215, 233, 234]. Динамічна взаємодія між харчуванням міксотрофів та продукцією токсинів також може бути пов'язана зі стехіометричним (дис) балансом клітин, можливо, пов'язаним з постачанням вторинних метаболітів із фотосинтетичних шляхів. Вироблення токсинів, багатих на азот, можна розглядати як дисипативний механізм, за допомогою якого клітини отримують необхідні їм поживні речовини, але вивільняють поживні речовини, які їм не потрібні. У морській літературі є численні приклади, які показують, що багато HABs дійсно є більш токсичними в умовах підвищеного співвідношення N:P, тобто за високого вмісту N. Наприклад, в умовах підвищеного N:P гемолітична активність на клітину зростає на порядок у примнезіофітів *Prymnesium parvum* та *Chrysochromulina* (тепер *Prymnesium*) *polylepis* [235], а продукція нейротоксинів збільшується у діатомових водоростей *Pseudo-nitzschia multiseriata* та у динофлагелятів *Karlodinium veneficum*, *Alexandrium* sp. та *Karenia brevis* [233, 236]. Надлишок N та високі співвідношення N:P також пов'язані з продукцією мікроцистину (MC) за контрольованих умов культивування [237-241]. Деякі дані *in situ* також свідчать про те, що підвищена доступність азоту може впливати на тип конгенера MC до більш токсичних варіантів з вищим вмістом азоту, і що обмеження фосфору призводить до збільшення кількості багатих на азот токсинів численних HAB. Крім того, вироблення токсинів та міксотрофія є синергетичними: вивільнення токсинів може завдати шкоди здобичі, вивільняючи розчинені поживні речовини або полегшуючи її захоплення, що, у свою чергу, може підвищити темпи росту.

Моделювання міксотрофії прогресує. Включення міксотрофів у просту модель азот-фітопланктон-зоопланктон-бактерії-детрит (NPZBD) призводить до суттєвої різниці в

планктонній трофічній динаміці. Це пояснюється тим, що динаміка харчової мережі є не просто підсумовуванням серії процесів швидкості (і кінетичних кривих); вона є результатом як кількості, так і якості наданого субстрату (або їжі). Глобальні моделі включають проектування міксотрофії більших клітин, які можуть швидше тонути, прискорюючи біологічний насос [242]. Хоча потепління може передбачати збільшення кількості менших клітин, а моделі міксотрофії можуть передбачати збільшення кількості більших клітин, ці прогнози можуть не бути взаємовиключними. Як зазначалося вище, малі клітини, такі як *Synechococcus*, можуть служити здобиччю для міксотрофів, і зі збільшенням кількості їжі те саме можуть робити і міксотрофні спільноти. Однак такі зміни залежать від умов живлення.

Моделювання, засноване на експериментальних даних про міксотрофа *Karlodinium veneficum* та його здобич, *Rhodomonas*, вирощених окремо за різних температур, автотрофних умов та в змішаних пакетних культурах, в яких стехіометрія N:P (молярне співвідношення N:P 4, 16 та 32) як хижака, так і здобичі змінювалася, ілюструє цю складну динаміку. Результати показали, що біомаса *K. veneficum* була найвищою, коли його параметризували як міксотрофа та коли він споживав здобич за найвищих розглянутих умов N:P [243, 244]. Змодельовані сценарії за всіх умов N:P показали значні відмінності між міксотрофним та автотрофним ростом, але ці відмінності змінювалися залежно від температури. Коли неорганічні поживні речовини були у збалансованих пропорціях, нижча біомаса міксотрофа була досягнута за всіх температур у симуляціях, що свідчить про те, що природні системи можуть бути більш стійкими до розвитку карлодінієвих НАВ за підвищених температур, якщо поживні речовини були доступні у збалансованих пропорціях. Складність, показана в цій моделі щодо різного впливу температури на ріст

хижака та жертви міксотрофів, аналогічна тій, що очікується за сценаріями (де)евтрофікації з підкисленням океану. Повне розуміння – і, таким чином, прогнозування – змін у конкурентній перевазі міксотрофних видів у середовищах з кількома стресовими факторами (світло, температура, рН, поживні речовини) вимагатиме узгоджених зусиль у дослідженнях фізіологічного моделювання, щоб допомогти в управлінні екосистемами.

Висновки цієї статті [20] відображають висновки інших оглядів HABs, евтрофікації та клімату, які зосереджені на складній природі цього зв'язку. Ми досі багато чого не знаємо про фізіологічну екологію в різних функціональних групах, як правильно параметризувати швидкості, характеризувати ознаки та як вони зумовлені зовнішніми факторами та внутрішньо динамічно регулюються. Однак має бути зрозуміло, що хоча деякі HABs відповідають простим реакціям на постачання поживних речовин, спрощених реакцій на тиск та стан недостатньо, щоб зрозуміти, коли і чому конкретні HABs реагують на поживні речовини та як ці реакції змінюються залежно від інших умов навколишнього середовища. Те, що харчування відіграє важливу роль у розширенні HABs, має бути очевидним з нашого сучасного розуміння фізіології фітопланктону та екологічної стехіометрії. Те, що зміна клімату також посилює розширення HABs, також має бути зрозумілим. Розуміння того, що зміни темпів зростання не є єдиним показником, за яким слід вимірювати успіх одного таксона (тобто шкідливого виду), менш зрозуміле; необхідно враховувати показники всієї спільноти – від конкурентів до споживачів. Крім того, спрощені підходи до стримування зростання HABs шляхом продовження зменшення «лімітуючої» поживної речовини не дозволяють нам відійти від менталітету «доза-відповідь»; як тут наголошується, зміни стехіометрії мають значення для біорізноманіття [245]. Розуміння

повного набору процесів і факторів, що лежать в основі змінної стехіометрії на всіх масштабах – і для елементів, окрім N і P, на яких тут наголошується, – і зворотних зв'язків між ними є великим викликом [246]. Зміна клімату, рівнів CO₂ та їхній вплив на змінену продуктивність глобального океану повинні мотивувати як нові модельні архітектури, так і нові експериментальні дослідження, що їх підтримують. Хоча проблеми контролю поживних речовин та управління НАVs залишатимуться значними, існує також багато можливостей для подальшого покращення розуміння НАVs та змін навколишнього середовища. Прогнозується, що вплив на розмір клітин буде значним, але суперечливим. Вплив біогеохімічних потоків також є частиною екологічного набору факторів, що регулюють їхній ріст, і нам ще багато чого належить знати про те, як ці взаємодії змінюються зі стехіометричними змінами або факторами, пов'язаними з кліматом. Пластичність харчових шляхів, а також взаємодій у харчових мережах, включаючи міксотрофію, створюють величезні проблеми для модельних конструкцій. Нарешті, незважаючи на зменшення використання фосфору, залишаються обмежені можливості для скорочення глобального викиду азоту та CO₂. Тому, продовжує збільшуватися ймовірність більшого цвітіння, більшої кількості токсинів та більшого впливу на екосистеми в більшій кількості місць.

Література

1. Intergovernmental Panel on Climate Change. (2018). *Summary for policymakers*. In V. Masson-Delmotte, P. Zhai, H. O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P. R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J. B. R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M. I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, & T. Waterfield (Eds.), *Global warming of 1.5°C: An*

IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways. World Meteorological Organization.

2. Reidmiller, D. R., Avery, C. W., Easterling, D. R., Kunkel, K. E., Lewis, K. L. M., Maycock, T. K., & Stewart, B. C. (Eds.). (2018). *Impacts, risks, and adaptation in the United States: Fourth National Climate Assessment*. U.S. Global Change Research Program. <https://doi.org/10.7930/NCA4.2018>

3. United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division. (2014). *World urbanization prospects: The 2014 revision, highlights* (ST/ESA/SER.A/352). <https://esa.un.org/unpd/wup/publications/files/wup2014-highlights.pdf>

4. Heffer, P., & Prud'homme, M. (2016). *Fertilizer outlook 2016–2020*. International Fertilizer Association.

5. Glibert, P. M., Manager, R., Sobota, D. J., & Bouwman, L. (2014). The Haber–Bosch–harmful algal bloom (HB-HAB) link. *Environmental Research Letters*, 9(10), 105001. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/9/10/105001>

6. Sutton, M. A., Bleeker, A., Howard, C. M., Bekunda, M., Grizzetti, W., de Vries, W., van Grinsven, H. J. M., Adhya, T. K., Billen, G., Davidson, E. A., Datta, A., Diaz, R., Erisman, J. W., Liu, X., Oenema, O., Palm, C., Raghuram, N., Reis, S., Scholz, R. W., Sima, T., Westhoek, H., & Zhang, F. (2013). *Our nutrient world: The challenge to produce more food and energy with less pollution*. Centre for Ecology and Hydrology.

7. Anderson, D. M. (1989). Toxic algal blooms and red tides: A global perspective. In T. Okaichi, D. M. Anderson, & T. Nemoto (Eds.), *Red tides: Biology, environmental science and technology* (pp. 11–16). Elsevier.

8. Hallegraeff, G. M. (2010). Ocean climate change, phytoplankton community responses, and harmful algal blooms: A formidable predictive challenge. *Journal of Phycology*, 46(2), 220–235.

9. Global Ecology and Oceanography of Harmful Algal Blooms. (1998). In J. Cullen (Ed.), *Global ecology and oceanography of harmful algal blooms: A plan for coordinated scientific research and co-operation to develop international capabilities for assessment, prediction and mitigation*. Asian Natural Environmental Science Center, The University of Tokyo.

10. Glibert, P. M., & Burkholder, J. M. (2018). Causes of harmful algal blooms. In S. Shumway, J. M. Burkholder, & S. L. Morton (Eds.), *Harmful algal blooms: A compendium desk reference* (pp. 1–38). Wiley-Blackwell.

11. Smayda, T. J. (2002). Turbulence, watermass stratification and harmful algal blooms: An alternative view and frontal zones as “pelagic seed banks”. *Harmful Algae*, 1(1), 95–112.

12. Anderson, D. M., Glibert, P. M., & Burkholder, J. M. (2002). Harmful algal blooms and eutrophication: Nutrient sources, composition, and consequences. *Estuaries*, 25(4), 704–726.

13. Dale, B., Edwards, M., & Reid, P. C. (2006). Climate change and harmful algal blooms. In E. Granéli & J. T. Turner (Eds.), *Ecology of harmful algae* (pp. 367–378). Springer.

14. Edwards, M., Johns, D. G., Richardson, A. J., Leterme, S. C., Svendsen, E., & Richardson, A. J. (2006). Regional climate change and harmful algal blooms in the northeast Atlantic. *Limnology and Oceanography*, 51(2), 820–829.

15. Heisler, J., Glibert, P. M., Burkholder, J. M., Anderson, D. M., Cochlan, W., Dennison, W. C., Dortch, Q., Gobler, C. J., Heil, C. A., Humphries, E., Lewitus, A., Magnien, R., Marshall, H. G., Sellner, K., Stockwell, D. A., Stoecker, D. K., & Suddleson, M. (2008). Eutrophication and harmful algal blooms: A scientific consensus. *Harmful Algae*, 8(1), 3–13.

16. Anderson, D. M., et al. (2014). HABs in a changing world: A perspective on harmful algal blooms, their impacts,

and research and management in a dynamic era of climatic and environmental change. In H.-G. Kim, B. Reguera, & G. M. Hallegraeff (Eds.), *Harmful Algae 2012: Proceedings of the 15th International Conference on Harmful Algae* (pp. 3–17).

17. Wells, M. L., Trainer, V. L., Smayda, T. J., Karlson, B., Trick, C. G., Kudela, R. M., Ishikawa, A., Bernard, S., Wulff, A., Anderson, D. M., & Cochlan, W. P. (2015). Harmful algal blooms and climate change: Learning from the past and present to forecast the future. *Harmful Algae*, 49, 68–93.

18. Taranu, S., Gregory-Eaves, I., Leavitt, P. R., Bunting, L., Buchaca, T., Catalan, J., Domaizon, I., Guilizzoni, P., Lami, A., McGowan, S., Moorhouse, H., Morabito, G., Pick, F. R., Stevenson, M. A., Thompson, P. L., & Vinebrooke, R. D. (2015). Acceleration of cyanobacterial dominance in north temperate-subarctic lakes during the Anthropocene. *Ecology Letters*, 18(4), 375–384.

19. Glibert, P. M., & Burford, M. A. (2017). Globally changing nutrient loads and harmful algal blooms: Recent advances, new paradigms, and continuing challenges. *Oceanography*, 30(1), 58–69. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2017.110>

20. Glibert, P. M. (2020). Harmful algae at the complex nexus of eutrophication and climate change. *Harmful Algae*, 91, 101583. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2019.101583>

21. Davis, T. W., Berry, D. L., Boyer, G. L., & Gobler, C. J. (2009). The effects of temperature and nutrients on the growth and dynamics of toxic and non-toxic strains of *Microcystis* during cyanobacteria blooms. *Harmful Algae*, 8(5), 715–725.

22. O’Neil, J. M., Davis, T. W., Burford, M. A., & Gobler, C. J. (2012). The rise of harmful cyanobacteria blooms: The potential roles of eutrophication and climate change. *Harmful Algae*, 14, 313–334.

23. Boyd, P. W., & Hutchins, D. A. (2012). Understanding the responses of ocean biota to a complex matrix of cumulative

anthropogenic change. *Marine Ecology Progress Series*, 470, 125–135.

24. Smil, V. (2001). *Enriching the earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the transformation of world food production*. MIT Press.

25. Smil, V. (1999). Detonator of the population explosion. *Nature*, 400(6743), 415.

26. Erisman, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J. N., Klimont, Z., & Winiwarer, W. (2008). How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience*, 1(10), 636–639.

27. Houlton, B. Z., Boyer, E., Finzi, A., Galloway, J., Leach, A., Liptzin, D., Melillo, J., Rosenstock, T. S., Sobota, D., & Townsend, A. R. (2013). Intentional versus unintentional nitrogen use in the United States: Trends, efficiency and implications. *Biogeochemistry*, 114(1–3), 11–23.

28. Sobota, D. J., Compton, J. E., & Harrison, J. A. (2013). Reactive nitrogen inputs to U.S. lands and waterways: How certain are we about sources and fluxes? *Frontiers in Ecology and the Environment*, 11(2), 82–90.

29. Dumont, E., Harrison, J. A., Kroeze, C., Bakker, E. J., & Seitzinger, S. P. (2005). Global distribution and sources of dissolved inorganic nitrogen export to the coastal zone: Results from a spatially explicit global model. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4), GB4S02.

30. Harrison, J. A., Caraco, N., & Seitzinger, S. P. (2005). Global patterns and sources of dissolved organic matter export to the coastal zone: Results from a spatially explicit global model. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4), GB4S04. <https://doi.org/10.1029/2005GB002480>

31. Harrison, J. A., Seitzinger, S. P., Bouwman, A. F., Caraco, N. F., Beusen, A. H. W., & Vörösmarty, C. J. (2005). Dissolved inorganic phosphorus export to the coastal zone: Results from a spatially explicit global model.

Global Biogeochemical Cycles, 19(4), GB4S03. <https://doi.org/10.1029/2004GB002357>

32. Seitzinger, S. P., Harrison, J. A., Dumont, E., Beusen, A. H. W., & Bouwman, A. F. (2005). Sources and delivery of carbon, nitrogen, and phosphorus to the coastal zone: An overview of Global Nutrient Export from Watersheds (NEWS) models and their application. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4), GB4S01. <https://doi.org/10.1029/2005GB002606>

33. Seitzinger, S. P., Mayorga, E., Bouwman, A. F., Kroeze, C., Beusen, A. H. W., Billen, G., Van Drecht, G., Dumont, E., Fekete, B. M., Garnier, J., & Harrison, J. A. (2010). Global river nutrient export: A scenario analysis of past and future trends. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(1), GB0A08. <https://doi.org/10.1029/2009GB003587>

34. Beusen, A. H. W., Van Beek, L. P. H., Bouwman, A. F., Mogollón, J. M., & Middelburg, J. J. (2015). Coupling global models for hydrology and nutrient loading to simulate nitrogen and phosphorus retention in surface water: Description of IMAGE-GNM and analysis of performance. *Geoscientific Model Development*, 8(12), 4045–4067. <https://doi.org/10.5194/gmd-8-4045-2015>

35. Beusen, A. H. W., Bouwman, A. F., Van Beek, L. P. H., Mogollón, J. M., & Middelburg, J. J. (2016). Global riverine N and P transport to ocean increased during the 20th century despite increased retention along the aquatic continuum. *Biogeosciences*, 13(8), 2441–2451.

36. Harrison, J. A., Bouwman, A. F., Mayorga, E., & Seitzinger, S. P. (2010). Magnitudes and sources of dissolved inorganic phosphorus inputs to surface fresh waters and the coastal zone: A new global model. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(1), GB1003. <https://doi.org/10.1029/2009GB003590>

37. Hamilton, H. A., Ivanova, D., Stadler, K., Merciai, S., Schmidt, J., van Zelm, R., Moran, D., & Wood, R. (2018). Trade

and the role of non-food commodities for global eutrophication. *Nature Sustainability*, 1(6), 312–321.

38. Galloway, J. N., & Cowling, E. B. (2002). Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. *Ambio*, 31(2), 64–71.

39. Galloway, J. N., Winiwarter, W., Leip, A., Leach, A. M., Bleeker, A., & Erisman, J. W. (2014). Nitrogen footprints: Past, present and future. *Environmental Research Letters*, 9(11), 115003. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/9/11/115003>

40. Glibert, P. M., Harrison, J., Heil, C. A., & Seitzinger, S. (2006). Escalating worldwide use of urea—A global change contributing to coastal eutrophication. *Biogeochemistry*, 77(3), 441–463.

41. Bouwman, A. F., Beusen, A. H. W., & Billen, G. (2009). Human alteration of the global nitrogen and phosphorus soil balances for the period 1970–2050. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(4), GB0A04. <https://doi.org/10.1029/2009GB003576>

42. Bouwman, A. F., Beusen, A. H. W., Lassaletta, L., Van Apeldoorn, D., van Grinsven, H., Zhang, J., & van Ittersum, M. K. (2017). Lessons from temporal and spatial patterns in global use of N and P fertilizer on cropland. *Scientific Reports*, 7, 40366. <https://doi.org/10.1038/srep40366>

43. Cui, S., Shi, Y., Griffis, T. J., Schlesinger, W. H., & Zhu, Y.-G. (2013). Centennial-scale analysis of the creation and fate of reactive nitrogen in China (1910–2010). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(6), 2052–2057.

44. Howarth, R. W. (2008). Coastal nitrogen pollution: A review of sources and trends globally and regionally. *Harmful Algae*, 8(1), 14–20.

45. Bouwman, A. F., Pawlowski, M., Liu, C., Beusen, A. H. W., Shumway, S. E., Glibert, P. M., & Overbeek, C. (2011). Global hindcasts and future projections of coastal nitrogen and

phosphorus loads due to shellfish and seaweed aquaculture. *Reviews in Fisheries Science*, 19(4), 331–357. <https://doi.org/10.1080/10641262.2011.603849>

46. Bouwman, A. F., Beusen, A. H. W., Overbeek, C. C., Pawlowski, M., & Glibert, P. M. (2013). Hindcasts and future projections of global inland and coastal nitrogen and phosphorus loads due to finfish aquaculture. *Reviews in Fisheries Science*, 21(2), 112–156. <https://doi.org/10.1080/10641262.2013.790340>

47. Bouwman, A. F., Beusen, A. H. W., Glibert, P. M., Overbeek, C., Pawlowski, M., Silveira, J. H., Mulsow, S., Yu, R., & Zhou, M. (2013). Mariculture: Significant and expanding cause of coastal nutrient enrichment. *Environmental Research Letters*, 8(4), 044026. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/4/044026>

48. Glibert, P. M., Beusen, A. H. W., Harrison, J. A., Dürr, H. H., Bouwman, A., & Laruelle, G. G. (2018). Changing land-, sea-, and aircapes: Sources of nutrient pollution affecting habitat suitability for harmful algae. In P. M. Glibert, E. Berdalet, M. Burford, G. Pitcher, & M. Zhou (Eds.), *Global ecology and oceanography of harmful algal blooms (GEOHAB)* (pp. 53–76). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-70069-4_4

49. Honkanen, T., & Helminen, H. (2000). Impacts of fish farming on eutrophication: Comparisons among different characteristics of ecosystem. *International Review of Hydrobiology*, 85(5–6), 673–686.

50. Wang, S. F., Tang, D. L., He, F. L., Fukuyo, Y., & Azanza, R. (2008). Occurrences of harmful algal blooms (HABs) associated with ocean environments in the South China Sea. *Hydrobiologia*, 596(1), 79–93.

51. Alonso-Rodríguez, R., & Páez-Osuna, F. (2003). Nutrients, phytoplankton and harmful algal blooms in shrimp ponds: A review with special reference to the situation in the Gulf of California. *Aquaculture*, 219(1–4), 317–336.

52. Furuya, K., Glibert, P. M., Zhou, M., & Raine, R. (Eds.). (2010). *GEOHAB Asia: Global ecology and oceanography of harmful algal blooms in Asia: A regional comparative programme*. Intergovernmental Oceanographic Commission (IOC) & Scientific Committee on Oceanic Research (SCOR).

53. Li, J., Glibert, P. M., Zhou, M., Lu, S., & Lu, D. (2009). Relationships between nitrogen and phosphorus forms and ratios and the development of dinoflagellate blooms in the East China Sea. *Marine Ecology Progress Series*, 383, 11–26.

54. Howarth, R. W. (2006). Atmospheric deposition and nitrogen pollution in coastal marine ecosystems. In G. Visgilio & D. M. Whitelaw (Eds.), *Acid in the environment: Lessons learned and future prospects* (pp. 97–116). Springer.

55. Galloway, J. N., Townsend, A. R., Erisman, J. W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J. R., Martinelli, L. A., Seitzinger, S. P., & Sutton, M. A. (2008). Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions and potential solutions. *Science*, 320(5878), 889–892.

56. Duce, R. A., LaRoche, J., Altieri, K., Arrigo, K. R., Baker, A. R., Capone, D. G., Cornell, S., Dentener, F., Galloway, J., Ganeshram, R. S., Geider, R. J., Jickells, T., Kuypers, M. M. M., Langlois, R., Liss, P. S., Liu, S. M., Middelburg, J. J., Moore, C. M., Nickovic, S., Oschlies, A., Pedersen, T., Prospero, J., Schlitzer, R., Seitzinger, S., Sorensen, L. L., Uematsu, M., Ulloa, O., Voss, M., Ward, B., & Zamora, L. (2008). Impacts of anthropogenic atmospheric nitrogen on the open ocean. *Science*, 320(5878), 893–897.

57. Whittall, D., Henrickson, B., & Paerl, H. W. (2003). Importance of atmospheric deposited nitrogen to the annual budget of the Neuse River Estuary, North Carolina. *Environment International*, 29(2–3), 393–399.

58. Jaworski, N. A., Howarth, R. W., & Hetling, L. J. (1997). Atmospheric deposition of nitrogen oxides onto the landscape

contributes to coastal eutrophication in the northeastern United States. *Environmental Science & Technology*, 31(7), 1995–2004.

59. Paerl, H. W. (1997). Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and groundwater as “new” nitrogen and other nutrient sources. *Limnology and Oceanography*, 42(5), 1154–1165.

60. Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Daskalakis, N., Fanourgakis, G., Nenes, A., Baker, A., Tsigaridis, K., & Mihalopoulos, N. (2016). Past, present, and future atmospheric nitrogen deposition. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 73(5), 2039–2047. <https://doi.org/10.1175/JAS-D-15-0278.1>

61. Jickells, T. (2006). The role of air–sea exchange in the marine nitrogen cycle. *Biogeosciences Discussions*, 3, 183–210.

62. Peñuelas, J., Sardans, J., Rivas-Ubach, A., & Janssens, I. A. (2012). The human-induced imbalance between C, N and P in Earth’s life system. *Global Change Biology*, 18(1), 3–6. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02568.x>

63. Elser, J. J., Andersen, T., Baron, J. S., Bergström, A. K., Jansson, M., Kyle Nydick, K. R., Steger, L., & Hessen, D. O. (2009). Shifts in lake N:P stoichiometry and nutrient limitation driven by atmospheric nitrogen deposition. *Science*, 326(5954), 835–837.

64. Ning, X., Lin, C., Hao, Q., Liu, C., Le, F., & Shi, J. (2009). Long-term changes in the ecosystem in the northern South China Sea during 1976–2004. *Biogeosciences*, 6(10), 2227–2243.

65. Fu, F. X., Tatters, A. O., & Hutchins, D. A. (2012). Global change and the future of harmful algal blooms in the ocean. *Marine Ecology Progress Series*, 470, 207–233.

66. Burson, A., Stomp, M., Akil, L., Brussard, C. P. D., & Huisman, J. (2016). Unbalanced reduction of nutrient loads has created an offshore gradient from phosphorus to nitrogen limitation in the North Sea. *Limnology and Oceanography*, 61(3), 869–888.

67. Laruelle, G. G. (2009). *Quantifying nutrient cycling and retention in coastal waters at the global scale* (Geologica Ultraiectina No. 312). Utrecht University.

68. McKee, B. A., Aller, R. C., Allison, M., Bianchi, T. S., & Kineke, G. C. (2004). Transport and transformation of dissolved and particulate materials on continental margins influenced by major rivers: Benthic boundary layer and seabed processes. *Continental Shelf Research*, 24(7–8), 899–926. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2004.02.009>

69. Grill, G., Lehner, B., Lumsdon, A. E., MacDonald, G. K., Zarfl, C., & Liermann, C. R. (2015). An index-based framework for assessing patterns and trends in river fragmentation and flow regulation by global dams at multiple scales. *Environmental Research Letters*, 10(1), 015001.

70. Zarfl, C., Lumsdon, A. E., Berlekamp, J., Tydecks, L., & Tockner, K. (2015). A global boom in hydropower dam construction. *Aquatic Sciences*, 77(1), 161–170. <https://doi.org/10.1007/s00027-014-0377-0>

71. Maavara, T. (2017). *Perturbations to nutrient and carbon cycles by river damming* (Doctoral dissertation). University of Waterloo.

72. Maavara, T., Dürr, H. H., & Van Cappellen, P. (2014). Worldwide retention of nutrient silicon by river damming: From sparse data set to global estimate. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(8), 842–855.

73. Maavara, T., Parsons, C. T., Ridenour, C., Stojanovic, S., Dürr, H. H., Powley, H. R., & Van Cappellen, P. (2015). Global phosphorus retention by river damming. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(51), 15603–15608. <https://doi.org/10.1073/pnas.1511797112>

74. Zhang, J., Wu, Y., & Zhang, Y. Y. (2015). Plant nutrients and trace elements from the Changjiang watersheds and East China Sea shelf. In J. Zhang (Ed.), *Ecological continuum from*

the Changjiang (Yangtze River) watersheds to the East China Sea continental margin (pp. 93–118). Springer International Publishing.

75. Vörösmarty, C. J., McIntyre, P. B., Gessner, M. O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., Glidden, S., Bunn, S. E., Sullivan, C. A., Liermann, C. R., & Davies, P. M. (2010). Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*, 467(7315), 555–561.

76. Lehner, B., Liermann, C. R., Revenga, C., Vörösmarty, C., Fekete, B., Crouzet, P., Döll, P., Endejan, M., Frenken, K., Magome, J., Nilsson, C., Robertson, J. C., Rödel, R., Sindorf, N., & Wisser, D. (2011). High-resolution mapping of the world's reservoirs and dams for sustainable river-flow management. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 9(9), 494–502. <https://doi.org/10.1890/100125>

77. Liermann, C. R., Nilsson, C., Robertson, J., & Ng, R. Y. (2012). Implications of dam obstruction for global freshwater fish diversity. *BioScience*, 62(6), 539–548. <https://doi.org/10.1525/bio.2012.62.6.5>

78. Dürr, H. H., Laruelle, G. G., Van Kempen, C. M., Slomp, C. P., Meybeck, M., & Middelkoop, H. (2011). World-wide typology of near-shore coastal systems: Defining the estuarine filter of river inputs to the ocean. *Estuaries and Coasts*, 34(3), 441–458. <https://doi.org/10.1007/s12237-011-9381-y>

79. Nishimoto, M. M., & Washburn, L. (2002). Patterns of coastal eddy circulation and abundance of pelagic juvenile fish in the Santa Barbara Channel, California, USA. *Marine Ecology Progress Series*, 241, 183–199.

80. Pitcher, G. C., Figueiras, F. G., Hickey, B. M., & Moita, M. T. (2010). The physical oceanography of upwelling systems and the development of harmful algal blooms. *Progress in Oceanography*, 55(1–2), 5–32.

81. Freer, J. J., Partridge, J. C., Tarling, G. A., Collins, M. A., & Genner, M. J. (2018). Predicting ecological responses in a changing ocean: The effects of future climate uncertainty. *Marine Biology*, 165, Article 17. <https://doi.org/10.1007/s00227-017-3239-1>

82. Alcamo, J., Van Vuuren, D., & Cramer, W. (2006). Changes in ecosystem services and their drivers across the scenarios. In S. R. Carpenter, P. L. Pingali, E. M. Bennett, & M. B. Zurek (Eds.), *Ecosystems and human well-being: Scenarios* (pp. 279–354). Island Press.

83. Litke, D. W. (1999). *Review of phosphorus control measures in the United States and their effects on water quality* (Water-Resources Investigations Report 99–4007). U.S. Geological Survey.

84. Van Drecht, G., Bouwman, A. F., Harrison, J., & Knoop, J. M. (2009). Global nitrogen and phosphate in urban wastewater for the period 1970–2050. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(1), GB0A03. <https://doi.org/10.1029/2009GB003458>

85. Glibert, P. M., Kana, T. M., & Brown, K. (2013). From limitation to excess: Consequences of substrate excess and stoichiometry for phytoplankton physiology, trophodynamics and biogeochemistry, and implications for modelling. *Journal of Marine Systems*, 125, 14–28. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2012.10.004>

86. Sterner, R. W., & Elser, J. J. (2002). *Ecological stoichiometry: The biology of elements from molecules to the biosphere*. Princeton University Press.

87. Sibly, R. M., Brown, J. H., & Kodric-Brown, A. (2012). *Metabolic ecology: A scaling approach*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9781119968535>

88. Brown, J. H., Allen, A. P., Savage, V. M., & West, G. B. (2004). Toward a metabolic theory of ecology. *Ecology*, 85(7), 1771–1789.

89. Cross, W. F., Hood, J. M., Benstead, J. P., Huryn, A. D., & Nelson, D. (2015). Interactions between temperature and nutrients across levels of ecological organization. *Global Change Biology*, 21(3), 1025–1040. <https://doi.org/10.1111/gcb.12809>
90. Meunier, C. L., Boersma, M., El-Sabaawi, R., Halvorson, H. M., Herstoff, E. M., Van de Waal, D. B., Vogt, R. J., & Litchman, E. (2017). From elements to function: Toward unifying ecological stoichiometry and trait-based ecology. *Frontiers in Environmental Science*, 5, Article 18. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2017.00018>
91. Anderson, N. J. (2000). Diatoms, temperature and climate change. *European Journal of Phycology*, 35(4), 307–314.
92. DeNicola, D. M. (1996). Periphyton responses to temperature. In R. J. Stevenson, M. L. Bothwell, & R. L. Lowe (Eds.), *Algal ecology: Freshwater benthic ecosystems* (pp. 149–181). Academic Press.
93. Reynolds, C. S. (1984). *The ecology of freshwater phytoplankton*. Cambridge University Press.
94. Paerl, H. W., & Huisman, J. (2008). Blooms like it hot. *Science*, 320(5872), 57–58.
95. Paerl, H. W., & Scott, J. T. (2010). Throwing fuel on the fire: Synergistic effects of excessive nitrogen inputs and global warming on harmful algal blooms. *Environmental Science & Technology*, 44(20), 7756–7758.
96. Yvon-Durocher, G., Allen, A. P., Cellamare, M., Dossena, M., Gaston, K. J., Leitao, M., Montoya, J. M., Reuman, D. C., Woodward, G., & Trimmer, M. (2015). Five years of experimental warming increases the biodiversity and productivity of phytoplankton. *PLoS Biology*, 13(12), e1002324.
97. Urabe, J., Togari, J., & Elser, J. J. (2003). Stoichiometric impacts of increased carbon dioxide on a planktonic herbivore. *Global Change Biology*, 9(6), 818–825.
98. Schoo, K. L., Malzahn, A. M., Krause, E., & Boersma, M. (2013). Increased carbon dioxide availability alters phytoplankton

stoichiometry and affects carbon cycling and growth in a marine planktonic herbivore. *Marine Biology*, 160(8), 2145–2155.

99. Van de Waal, D. B., Smith, V. H., Declerck, S. A. J., Stam, E. C. M., & Elser, J. J. (2014). Stoichiometric regulation of phytoplankton toxins. *Ecology Letters*, 17(6), 736–742.

100. De Senerpont Domis, L. N., Van de Waal, D. B., Helmsing, N. R., Van Donk, E., & Mooij, W. M. (2014). Community stoichiometry in a changing world: Combined effects of warming and eutrophication on phytoplankton dynamics. *Ecology*, 95(6), 1485–1495.

101. Winder, M., Reuter, J. E., & Schladow, S. G. (2009). Lake warming favours small-sized plankton diatom species. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 276(1656), 427–435.

102. Daufresne, M., Lengfellner, K., & Sommer, U. (2009). Global warming benefits the small in aquatic ecosystems. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(31), 12788–12793. <https://doi.org/10.1073/pnas.0902080106>

103. Finkel, Z. V., Beardall, J., Flynn, K. J., Quigg, A., Rees, T. A. V., & Raven, J. A. (2010). Phytoplankton in a changing world: Cell size and elemental stoichiometry. *Journal of Plankton Research*, 32(1), 119–137.

104. Chisholm, S. W. (1992). Phytoplankton size. In G. P. Falkowski & A. D. Woodhead (Eds.), *Primary productivity and biogeochemical cycles in the sea* (pp. 213–237). Plenum Press.

105. Marañón, E., Cermeño, P., Latasa, M., & Tadonlélé, R. D. (2012). Temperature, resources, and phytoplankton size structure in the ocean. *Limnology and Oceanography*, 57(5), 1266–1278.

106. Sommer, U., Paul, C., & Moustaka-Gouni, M. (2015). Warming and ocean acidification effects on phytoplankton: From species shifts to size shifts within species in a mesocosm

experiment. *PLoS ONE*, 10(5), e0125239. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0125239>

107. Morán, X. A. G., López-Urrutia, Á., Calvo-Díaz, A., & Li, W. K. W. (2010). Increasing importance of small phytoplankton in a warmer ocean. *Global Change Biology*, 16(3), 1137–1144.

108. Yvon-Durocher, G., Montoya, J. M., Trimmer, M., & Woodward, G. (2011). Warming alters the size spectrum and shifts the distribution of biomass in freshwater ecosystems. *Global Change Biology*, 17(4), 1681–1694.

109. Woods, H. A., Makino, M., Cotner, J. B., Hobbie, S. E., Harrison, J. F., Acharya, K., & Elser, J. J. (2003). Temperature and the chemical composition of poikilothermic organisms. *Functional Ecology*, 17(2), 237–245.

110. Falkowski, P. G., & Oliver, M. J. (2007). Mix and match: How climate selects phytoplankton. *Nature Reviews Microbiology*, 5(10), 813–819.

111. Finkel, Z. V., Sebbo, J., Feist-Burkhardt, S., Irwin, A. J., Katz, M. E., Schofield, O. M. E., Young, J. R., & Falkowski, P. G. (2007). A universal driver of macroevolutionary change in the size of marine phytoplankton over the Cenozoic. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(51), 20416–20420.

112. Bramburger, A. J., Reavie, E. D., Sgro, G. V., Estepp, L. R., Shaw Chraïbi, V. L., & Pillsbury, R. W. (2017). Decreases in diatom size during the 20th century in Laurentian Great Lakes: A response to warming waters? *Journal of Plankton Research*, 39(2), 199–210. <https://doi.org/10.1093/plankt/fbx009>

113. Peter, K. H., & Sommer, U. (2013). Phytoplankton cell size reduction in response to warming mediated by nutrient limitation. *PLoS ONE*, 8(9), e71528. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0071528>

114. Walsby, A. E. (1975). Gas vesicles. *Annual Review of Plant Physiology*, 26, 427–439.

115. Visser, P. M., Verspagen, J. M. H., Sandrini, G., Stal, L. J., Matthijs, H. C. P., Davis, T. W., Paerl, H. W., & Huisman, J. (2016). How rising CO₂ and global warming may stimulate harmful cyanobacterial blooms. *Harmful Algae*, 54, 145–159.
116. Stoecker, D. K., Hansen, P. J., Caron, D. A., & Mitra, A. (2017). Mixotrophy in the marine plankton. *Annual Review of Marine Science*, 9, 311–335. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010816-060617>
117. Selosse, M. A., Charpin, M., & Not, F. (2017). Mixotrophy everywhere on land and in water: The grand écart hypothesis. *Ecology Letters*, 20(2), 246–263.
118. Key, T., McCarthy, A., Campbell, D. A., Six, C., Roy, S., & Finkel, Z. V. (2010). Cell size trade-offs govern light exploitation strategies in marine phytoplankton. *Environmental Microbiology*, 12(1), 95–104.
119. Kirk, J. T. O. (1994). *Light and photosynthesis in aquatic ecosystems* (2nd ed.). Cambridge University Press.
120. Beardall, J., Allen, D., Bragg, J., Finkel, Z. V., Quigg, A., Rees, T. A. V., Richardson, A., & Raven, J. A. (2009). Allometry and stoichiometry of unicellular, colonial and multicellular phytoplankton. *New Phytologist*, 181(2), 295–309. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2008.02660.x>
121. Intergovernmental Panel on Climate Change. (2014). In R. K. Pachauri & L. A. Meyer (Eds.), *Climate change 2014: Synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC.
122. Easterling, D. R., Meehl, G. A., Parmesan, C., Changnon, S. A., Karl, T. R., & Mearns, L. O. (2000). Climate extremes: Observations, modeling, and impacts. *Science*, 289(5487), 2068–2074.
123. Diffenbaugh, N. S., Singh, D., & Mankin, J. S. (2018). Unprecedented climate events: Historical changes, aspirational

targets, and national commitments. *Science Advances*, 4(2), eaao3354. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao3354>

124. Caraco, N. F. (1995). Influence of human populations on P transfers to aquatic systems: A regional scale study using large rivers. In H. Tiessen (Ed.), *Phosphorus in the global environment* (SCOPE 54, pp. 235–247). John Wiley & Sons.

125. Vitousek, P. M., Aber, J. D., Howarth, R. W., Likens, G. E., Matson, P. A., Schindler, D. W., Schlesinger, W. H., & Tilman, D. G. (1997). Human alteration of the global nitrogen cycle: Causes and consequences. *Ecological Applications*, 7(3), 737–750.

126. Najjar, R. G. (1999). The water balance of the Susquehanna River basin and its response to climate change. *Journal of Hydrology*, 219(1–2), 7–19.

127. Miller, W. D., Harding, L. W., & Adolf, J. E. (2005). The influence of Hurricane Isabel on Chesapeake Bay phytoplankton dynamics. In K. G. Sellner (Ed.), *Hurricane Isabel in perspective* (pp. 155–160). Chesapeake Research Consortium.

128. Burkholder, J. M., Dickey, D. A., Kinder, C., Reed, R. E., Mallin, M. A., Melia, G., McIver, M. R., Cahoon, L. B., Brownie, C., Deamer, N., Springer, J., Glasgow, H., Toms, D., & Smith, J. (2006). Comprehensive trend analysis of nutrients and related variables in a large eutrophic estuary: A decadal study of anthropogenic and climatic influences. *Limnology and Oceanography*, 51(1), 463–487.

129. Paerl, H. W., Valdes, L. M., Adolf, J. E., Peierls, B. L., & Harding, L. W., Jr. (2006). Anthropogenic and climatic influences on the eutrophication of large estuarine ecosystems. *Limnology and Oceanography*, 51(1), 448–462.

130. Schulte, J. A., Najjar, R. G., & Li, M. (2016). The influence of climate modes on streamflow in the Mid-Atlantic region of the United States. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 5, 80–99.

131. Glibert, P. M., Burkholder, J. M., & Kana, T. M. (2012). Recent advances in understanding of relationships between nutrient availability, forms and stoichiometry and the biogeographical distribution, ecophysiology, and food web effects of pelagic and benthic *Prorocentrum* spp. *Harmful Algae*, 14, 231–259.

132. Tango, P. J., Magnien, R., Butler, W., Luckett, C., Luckenbach, M., Lacouture, R., & Poukish, C. (2005). Impacts and potential effects due to *Prorocentrum minimum* blooms in Chesapeake Bay. *Harmful Algae*, 4(3), 525–531.

133. Burkholder, J. M., Eggleston, D., Glasgow, H., Brownie, C., Reed, R., Janowitz, G., Posey, M., Melia, G., Kinder, C., Corbett, R., Toms, D., Alphin, T., Deamer, N., & Springer, J. (2004). Comparative impacts of two major hurricane seasons on the Neuse River and western Pamlico Sound ecosystems. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(25), 9291–9296. <https://doi.org/10.1073/pnas.0306842101>

134. Havens, K., Paerl, H., Philips, E., Zhu, M., Beaver, J., & Srifa, A. (2016). Extreme weather events and climate variability provide a lens to how shallow lakes may respond to climate change. *Water*, 8(6), 229. <https://doi.org/10.3390/w8060229>

135. Glibert, P. M., Heil, C. A., Rudnick, D., Madden, C. J., Boyer, J., & Kelly, S. (2009). Florida Bay: Status, trends, new blooms, recurrent problems. *Contributions in Marine Science*, 38, 5–17.

136. Mettler, K. (2016, July 1). This disgusting, “guacamole-thick” goop is invading Florida’s coastline. *The Washington Post*. Retrieved September 30, 2016.

137. Wei-Haas, M., & Depp, B. (2018, August 8). Red tide is devastating Florida’s sea life. Are humans to blame? *National Geographic*. Retrieved September 8, 2018.

138. Visser, N. (2018, August 15). Florida declares state of emergency as red tide spreads. *HuffPost*.

139. Fritz, A. (2018). How climate change is making “red tide” algal blooms worse. *The Washington Post*. Retrieved September 16, 2018.

140. LaRoche, J., Nuzzi, R., Waters, R., Wyman, K., Falkowski, P. G., & Wallace, D. W. R. (1997). Brown tide blooms in Long Island’s coastal waters linked to variability in groundwater flow. *Global Change Biology*, 3(5), 397–410.

141. Álvarez-Salgado, X. A., Figueiras, F. G., Pérez, F. F., Groom, S., Nogueira, E., Borges, A., Chou, L., Castro, C. G., Moncoiffe, G., Ríos, A. F., Miller, A. E. J., Frankignoulle, M., Savidge, G., & Wollast, R. (2003). The Portugal coastal counter current of NW Spain: New insights on its biogeochemical variability. *Progress in Oceanography*, 56(2), 281–321.

142. Bond, N. A., Cronin, M. F., Freeland, H., & Mantua, N. (2015). Causes and impacts of the 2014 warm anomaly in the NE Pacific. *Geophysical Research Letters*, 42(9), 3414–3420. <https://doi.org/10.1002/2015GL063306>

143. Freeland, H., & Whitney, F. (2014). Unusual warming in the Gulf of Alaska. *PICES Press*, 22, 51–52.

144. McCabe, R. M., Hickey, B. M., Kudela, R. M., Lefebvre, K. A., Adams, N. G., Bill, B. D., Gulland, F. M. D., Thomson, R. E., Cochlan, W. P., & Trainer, V. L. (2016). An unprecedented coastwide toxic algal bloom linked to anomalous ocean conditions. *Geophysical Research Letters*, 43(19), 10366–10376. <https://doi.org/10.1002/2016GL070023>

145. Smith, J., Gellene, A. G., Hubbard, K. A., Bowers, H. A., Kudela, R. M., Hayashi, K., & Caron, D. A. (2018). *Pseudo-nitzschia* species composition varies concurrently with domoic acid concentrations during two different bloom events in the Southern California Bight. *Journal of Plankton Research*, 40(1), 29–45.

146. Morton, S. L., Bomber, J. W., & Tindall, D. R. (1994). Environmental effects on the production of okadaic acid from

Prorocentrum hoffmannianum Faust: I. Temperature, light and salinity. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 178(1), 67–77.

147. Adolf, J. E., Bachvaroff, T. R., & Place, A. R. (2009). Environmental modulation of karlotoxin levels in strains of the cosmopolitan dinoflagellate *Karlodinium veneticum* (Dinophyceae). *Journal of Phycology*, 45(1), 176–192.

148. Errera, R. M., & Campbell, L. (2011). Osmotic stress triggers toxin production by the dinoflagellate *Karenia brevis*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(26), 10597–10601.

149. Doucette, G. L., King, K. L., Thessen, A. E., & Dortch, Q. (2008). The effect of salinity on domoic acid production by the diatom *Pseudo-nitzschia multiseriata*. *Nova Hedwigia, Beiheft*, 133, 31–46.

150. Paige, G., & Zygmunt, J. (2013). *The science behind wildfire effects on water quality and erosion*. University of Wyoming Extension. Retrieved September 23, 2018.

151. Raven, J. A., Ball, L. A., Beardall, J., & Giordano, M. (2005). Algae lacking carbon-concentrating mechanisms. *Canadian Journal of Botany*, 83(7), 879–890.

152. Raven, J. A., Gobler, C. J., & Hansen, P. J. (2020). Dynamic CO₂ and pH levels in coastal, estuarine, and inland waters: Theoretical and observed effects on harmful algal blooms. *Harmful Algae*, 91, 101594. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2019.03.012>

153. Rost, B., Zondervan, I., & Wolf-Gladrow, D. (2008). Sensitivity of phytoplankton to future changes in ocean carbonate chemistry: Current knowledge, contradictions and research directions. *Marine Ecology Progress Series*, 373, 227–237.

154. Beardall, J., Stojkovic, S., & Larsen, S. (2009). Living in a high CO₂ world: Impacts of global climate change on marine phytoplankton. *Plant Ecology & Diversity*, 2(2), 191–205.

155. Dason, J. S., Huertas, I. E., & Colman, B. (2004). Source of inorganic carbon for photosynthesis in two marine dinoflagellates. *Journal of Phycology*, 40(2), 285–292.
156. Shapiro, J. (1997). The role of carbon dioxide in the initiation and maintenance of blue-green dominance in lakes. *Freshwater Biology*, 37(2), 307–323.
157. Jacoby, J. M., Collier, D. C., Welch, E. B., Hardy, F. J., & Crayton, M. (2000). Environmental factors associated with a toxic bloom of *Microcystis aeruginosa*. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 57(1), 231–240.
158. López-Archilla, A. I., Moreira, D., López-García, P., & Guerrero, C. (2004). Phytoplankton diversity and cyanobacterial dominance in a hypereutrophic shallow lake with biologically produced alkaline pH. *Extremophiles*, 8(2), 109–115. <https://doi.org/10.1007/s00792-003-0369-9>
159. Glibert, P. M., Fullerton, D., Burkholder, J. M., Cornwell, J. C., & Kana, T. M. (2011). Ecological stoichiometry, biogeochemical cycling, invasive species and aquatic food webs: San Francisco Estuary and comparative systems. *Reviews in Fisheries Science*, 19(4), 358–417.
160. Gao, K., Helbling, E. W., Häder, D. P., & Hutchins, D. A. (2012). Ocean acidification and marine primary producers under the sun: A review of interactions between CO₂, warming, and solar radiation. *Marine Ecology Progress Series*, 470, 167–189.
161. Yang, J., Gao, H., Glibert, P. M., Wang, Y., & Tong, M. (2017). Rates of nitrogen uptake by cyanobacterially dominated assemblages in Lake Taihu, China, during late summer. *Harmful Algae*, 65, 71–84. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2017.04.001>
162. Seitzinger, S. P. (1991). The effect of pH on the release of phosphorus from Potomac Estuary sediments: Implications for blue-green algal blooms. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 33(4), 409–418.

163. Tank, S. E., Lesack, L. F. W., & McQueen, D. J. (2009). Elevated pH regulates carbon cycling in lakes with high photosynthetic activity. *Ecology*, 90(7), 1910–1922.
164. Kemp, W. M., Boynton, W. R., Adolf, J. E., Boesch, D. F., Boicourt, W. C., Brush, G., Cornwell, J. C., Fisher, T. R., Glibert, P. M., Hagy, J. D., Harding, L. W., Houde, E. D., Kimmel, D. G., Miller, W. D., Newell, R. I. E., Roman, M. R., Smith, E. M., & Stevenson, J. C. (2005). Eutrophication in Chesapeake Bay: Historical trends and ecological interactions. *Marine Ecology Progress Series*, 303, 1–29.
165. Gao, Y., Cornwell, J. C., Stoecker, D. K., & Owens, M. S. (2012). Effects of cyanobacterial-driven pH increases on sediment nutrient fluxes and coupled nitrification-denitrification in a shallow freshwater estuary. *Biogeosciences*, 9(7), 2697–2710.
166. Sprules, W. G., & Munawar, M. (1986). Plankton size spectra in relation to ecosystem productivity, size and perturbation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 43(9), 1789–1794.
167. Irwin, A. J., Finkel, Z. V., Schofield, O. M. E., & Falkowski, P. G. (2006). Scaling-up from nutrient physiology to the size structure of phytoplankton communities. *Journal of Plankton Research*, 28(5), 459–471.
168. Wu, Y., Campbell, D. A., Irwin, A. J., Suggett, D. J., & Finkel, Z. V. (2014). Ocean acidification enhances the growth rate of larger diatoms. *Limnology and Oceanography*, 59(3), 1027–1034.
169. Tortell, P. D., Payne, C. D., Li, Y., Trimborn, S., Rost, B., Smith, W. O., Riesselman, C., Dunbar, R. B., Sedwick, P., & DiTullio, G. (2008). CO₂ sensitivity of Southern Ocean phytoplankton. *Geophysical Research Letters*, 35(4), L04605. <https://doi.org/10.1029/2007GL032583>

170. Flynn, K. J., Clark, D. R., Mitra, A., Fabian, H., Hansen, P. J., Glibert, P. M., Wheeler, G. L., Stoecker, D. K., Blackford, J. C., Brownlee, C., & others. (2015). Ocean acidification with (de)eutrophication will alter future phytoplankton growth and succession. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 282(1804), 20142604. <https://doi.org/10.1098/rspb.2014.2604>

171. Gobler, C. J., Burkholder, J. M., Davis, T. W., Harke, M. J., Johengen, T., Snow, C. A., & Van de Waal, D. B. (2016). The dual role of nitrogen supply in controlling the growth and toxicity of cyanobacterial blooms. *Harmful Algae*, 54, 87–97.

172. Van de Waal, D. B., Verspagen, J. M. H., Finke, J. F., Vournazou, V., Immers, A. K., Kardinaal, W. E. A., Tonk, L., Becker, S., Van Donk, E., Visser, P. M., & Huisman, J. (2011). Reversal in competitive dominance of a toxic versus non-toxic cyanobacterium in response to rising CO₂. *The ISME Journal*, 5(9), 1438–1450.

173. Lundholm, N., Hansen, P. J., & Kotaki, Y. (2004). Effect of pH on growth and domoic acid production by potentially toxic diatoms of the genera *Pseudo-nitzschia* and *Nitzschia*. *Marine Ecology Progress Series*, 273, 1–15.

174. Trimborn, S., Wolf-Gladrow, D., Richter, K. U., & Rost, B. (2009). The effect of pCO₂ on carbon acquisition and intracellular assimilation in four marine diatoms. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 376(1), 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2009.05.017>

175. Sun, J., Hutchins, D. A., Feng, Y., Seubert, E. L., Caron, D. A., & Fu, F. X. (2011). Effects of changing pCO₂ and phosphate availability on domoic acid production and physiology of the marine harmful bloom diatom *Pseudo-nitzschia multiseries*. *Limnology and Oceanography*, 56(3), 829–840.

176. Tatters, A. O., Fu, F.-X., & Hutchins, D. A. (2012). High CO₂ and silicate limitation synergistically increase the toxicity of

Pseudo-nitzschia fraudulenta. *PLoS ONE*, 7(2), e32116. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0032116>

177. Proctor, N. H., Chan, S. X., & Trevor, A. J. (1975). Production of saxitoxin by cultures of *Gonyaulax catenella*. *Toxicon*, 13, 1–9.

178. Adolf, J. E., Bachvaroff, T., & Place, A. R. (2008). Can cryptophytes trigger toxic *Karlodinium veneficum* blooms in eutrophic estuaries? *Harmful Algae*, 8(1), 119–128.

179. Mitra, A., Flynn, K. J., Burkholder, J. M., Berge, T., Calbet, A., Raven, J. A., Granéli, E., Glibert, P. M., Hansen, P. J., Stoecker, D. K., Thingstad, F., Våge, S., Wilken, S., & Zubkov, M. (2014). The role of mixotrophic protists in the biological carbon pump. *Biogeosciences*, 11, 995–1005.

180. Liu, D., & Glibert, P. M. (2018). Ecophysiological linkage of nitrogen enrichment to heavily silicified diatoms in winter. *Marine Ecology Progress Series*, 604, 61–73. <https://doi.org/10.3354/meps12747>

181. King, A. L., Jenkins, B. D., Wallace, J. R., Liu, Y., Wikfors, G. H., Milke, L. M., & Meseck, S. L. (Year). Effects of CO₂ on growth rate, C:N:P, and fatty acid composition of seven marine phytoplankton species. *Marine Ecology Progress Series*, 537, 59–69.

182. Riebesell, U. (2004). Effects of CO₂ enrichment on marine phytoplankton. *Journal of Oceanography*, 60, 719–729.

183. Raven, J. A., Giordano, M., Beardall, J., & Maberly, S. C. (2011). Algal and aquatic plankton carbon concentrating mechanisms in relation to environmental change. *Photosynthesis Research*, 109, 281–296. <https://doi.org/10.1007/s11120-011-9632-6>

184. Nimer, N. A., Iglesias-Rodriguez, M. D., & Merrett, M. J. (1997). Bicarbonate utilization by marine phytoplankton species. *Journal of Phycology*, 33, 625–631. <https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.1997.00625.x>

185. Burkhardt, S., Amoroso, G., & Riebesell, U. (2001). CO₂ and HCO₃⁻ uptake in marine diatoms acclimated to different CO₂ concentrations. *Limnology and Oceanography*, 46, 1378–1391.

186. Chen, X., & Gao, K. (2003). Effect of CO₂ concentrations on the activity of photosynthetic CO₂ fixation and extracellular carbonic anhydrase in the marine diatom *Skeletonema costatum*. *Chinese Science Bulletin*, 48, 2616–2620. <https://doi.org/10.1360/03wc0084>

187. Kaplan, A., Badger, M. R., & Berry, J. A. (1980). Photosynthesis and the intracellular inorganic carbon pool in the blue-green alga *Anabaena variabilis*: Response to external CO₂ concentrations. *Planta*, 149, 219–226.

188. Raven, J. A. (1991). Responses of aquatic photosynthetic organisms to increased solar UV-B. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 9, 239–244.

189. Matsuda, Y., Hara, T., & Colman, B. (2001). Regulation of the induction of bicarbonate uptake by dissolved CO₂ in the marine diatom *Phaeodactylum tricornutum*. *Plant, Cell & Environment*, 24, 611–620. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3040.2001.00702.x>

190. Gao, K., & Campbell, D. A. (2014). Photophysiological responses of marine diatoms to elevated CO₂ and decreased pH: A review. *Functional Plant Biology*, 41, 449–459.

191. Flynn, K. J., Blackford, J. C., Baird, M. E., Raven, J. A., Clark, D. R., Beardall, J., Brownlee, C., Fabian, H., & Wheeler, G. L. (2012). Changes in pH at the exterior surface of plankton with ocean acidification. *Nature Climate Change*, 2, 510–513.

192. Goldman, J. C. (1993). Potential role of large oceanic diatoms in new primary production. *Deep-Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers*, 40, 159–168.

193. Lomas, M. W., & Glibert, P. M. (1999). Temperature regulation of nitrate uptake: A novel hypothesis about nitrate

uptake and reduction in cool-water diatoms. *Limnology and Oceanography*, 44, 556–572.

194. Kudela, R. M., & Dugdale, R. C. (2000). Nutrient regulation of phytoplankton productivity in Monterey Bay, California. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 47, 1023–1053. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(99\)00135-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(99)00135-6)

195. Wilkerson, F. P., Dugdale, R. C., Kudela, R. M., & Chavez, F. P. (2000). Biomass and productivity in Monterey Bay, California: Contribution of the large phytoplankton. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 47, 1003–1022. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(99\)00135-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(99)00135-6)

196. Eppley, R. W., & Peterson, B. J. (1979). Particulate organic flux and planktonic new production in the deep ocean. *Nature*, 282, 677–680.

197. Constant, K. M., & Sheldrick, W. F. (1992). *World nitrogen survey* (World Bank Technical Paper No. 174). World Bank.

198. International Fertilizer Association. (2014). *IFA database*. <https://www.fertilizer.org>

199. Glibert, P. M., Wilkerson, F. P., Dugdale, R. C., Raven, J. A., Dupont, C., Leavitt, P. R., Parker, A. E., Burkholder, J. M., & Kana, T. M. (2016). Pluses and minuses of ammonium and nitrate uptake and assimilation by phytoplankton and implications for productivity and community composition, with emphasis on nitrogen-enriched conditions. *Limnology and Oceanography*, 61, 165–197.

200. Glibert, P. M., & Berg, G. M. (2009). Nitrogen form, fate and phytoplankton composition. In V. S. Kennedy, W. M. Kemp, J. E. Peterson, & W. C. Dennison (Eds.), *Experimental ecosystems and scale: Tools for understanding and managing coastal ecosystems* (pp. 183–189). Springer.

201. Glibert, P. M., Wilkerson, F., Dugdale, R. C., Parker, A. E., Alexander, J. A., Blaser, S., & Murasko, S. (2014). Microbial communities from San Francisco Bay Delta respond differently to oxidized and reduced nitrogen substrates—even under conditions that would otherwise suggest nitrogen sufficiency. *Frontiers in Marine Science*, 1, Article 17. <https://doi.org/10.3389/fmars.2014.00017>

202. McCarthy, M. J., James, R. T., Chen, Y., East, T. L., & Gardner, W. S. (2009). Nutrient ratios and phytoplankton community structure in the large, shallow, eutrophic, subtropical lakes Okeechobee (Florida, USA) and Taihu (China). *Limnology*, 10, 215–227.

203. Harris, T. D., Smith, V. H., Van de Waal, D., Graham, J. L., Tedesco, L. P., & Clercin, N. (2016). Combined effects of nitrogen-to-phosphorus and nitrate-to-ammonia ratios on cyanobacterial metabolite concentrations in eutrophic Midwestern USA reservoirs. *Inland Waters*, 6, 199–210.

204. Jackson, M. L. (2016). *Phytoplankton and nutrient dynamics with a focus on nitrogen form in the Anacostia River, Washington, D.C., and West Lake, Hangzhou, China* (Master's thesis). University of Maryland.

205. Shanguan, Y., Glibert, P. M., Alexander, J. A., Madden, C. J., & Murasko, S. (2017). Phytoplankton community response to changing nutrients in Florida Bay: Results of mesocosm studies. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 494, 38–53. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2017.05.006>

206. Domingues, R. B., Barbosa, A. B., Sommer, U., & Galvão, H. M. (2011). Ammonium, nitrate and phytoplankton interactions in a freshwater tidal estuarine zone: Potential effects of cultural eutrophication. *Aquatic Sciences*, 73, 331–343.

207. Berg, G. M., Driscoll, S., Hayashi, K., Ross, M., & Kudela, R. (2017). Variation in growth rate, carbon assimilation, and photosynthetic efficiency in response to nitrogen source and

concentration in phytoplankton isolated from upper San Francisco Bay. *Journal of Phycology*, 53, 664–679.

208. Swarbrick, V. J., Simpson, G. L., Glibert, P. M., & Leavitt, P. R. (2019). Differential stimulation and suppression of phytoplankton growth by ammonium enrichment in eutrophic hardwater lakes over 16 years. *Limnology and Oceanography*. <https://doi.org/10.1002/lno.11093>

209. Donald, D. B., Bogard, M. J., Finlay, K., & Leavitt, P. R. (2011). Comparative effects of urea, ammonium and nitrate on phytoplankton dominance, community composition and toxicity in a hypereutrophic freshwater lake. *Limnology and Oceanography*, 56, 2161–2175.

210. Donald, D. B., Bogard, M. J., Finlay, K., Bunting, L., & Leavitt, P. R. (2013). Phytoplankton-specific response to enrichment of phosphorus-rich surface waters with ammonium, nitrate, and urea. *PLoS ONE*, 8, e53277. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0053277>

211. Glibert, P. M., & Burkholder, J. M. (2011). Harmful algal blooms and eutrophication: Strategies for nutrient uptake and growth outside the Redfield comfort zone. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 29, 724–738.

212. Flynn, K. J., Stoecker, D. K., Mitra, A., Raven, J. A., Glibert, P. M., Hansen, P. J., Granéli, E., & Burkholder, J. M. (2013). Misuse of the phytoplankton–zooplankton dichotomy: The need to assign organisms as mixotrophs within plankton functional types. *Journal of Plankton Research*, 35, 3–11.

213. Granéli, E., Carlsson, P., & Legrand, C. (1999). The role of C, N and P in dissolved and particulate matter as a nutritional source for phytoplankton growth, including toxic species. *Aquatic Ecology*, 33, 17–27.

214. Stibor, H., & Sommer, U. (2003). Mixotrophy of a photosynthetic flagellate viewed from an optimal foraging perspective. *Protist*, 154, 91–98.

215. Stoecker, D. K., Tillmann, U., & Granéli, E. (2006). Phagotrophy in harmful algae. In E. Granéli & J. Turner (Eds.), *Ecology of harmful algae* (pp. 177–187). Springer.

216. Burkholder, J. M., Glibert, P. M., & Skelton, H. (2008). Mixotrophy, a major mode of nutrition for harmful algal species in eutrophic waters. *Harmful Algae*, 8, 77–93.

217. Jeong, H. J., Yoo, Y. D., Kim, J. S., Seong, K. A., Kang, N. S., & Kim, T. H. (2010). Growth, feeding and ecological roles of the mixotrophic and heterotrophic dinoflagellates in marine planktonic food webs. *Ocean Science Journal*, 45, 65–91.

218. Mitra, A., & Flynn, K. J. (2006). Promotion of harmful algal blooms by zooplankton predatory activity. *Biology Letters*, 2, 194–197.

219. Glibert, P. M., Allen, J. I., Bouwman, L., Brown, C., Flynn, K. J., Lewitus, A., & Madden, C. (2010). Modeling of HABs and eutrophication: Status, advances, challenges. *Journal of Marine Systems*, 83, 262–275.

220. Nygaard, K., & Tobiesen, A. (1993). Bacterivory in algae: A survival strategy during nutrient limitation. *Limnology and Oceanography*, 38, 273–279.

221. Lewitus, A. J., Willis, B. M., Hayes, K. C., Burkholder, J. M., Glasgow, H. B., Jr., Glibert, P. M., & Burke, M. K. (1999). Mixotrophy and nitrogen uptake by *Pfiesteria piscicida* (Dinophyceae). *Journal of Phycology*, 35, 1430–1437.

222. Burkholder, J. M., Glasgow, H. B., Deamer-Melia, N. J., Springer, J., Parrow, M. W., Zhang, C., & Cancellieri, P. J. (2001). Species of the toxic *Pfiesteria* complex, and the importance of functional type in data interpretation. *Environmental Health Perspectives*, 109(Suppl. 5), 667–679. <https://doi.org/10.1289/ehp.01109s5667>

223. Seong, K. A., Jeong, H. J., Kim, S., Kim, G. H., & Kang, J. H. (2006). Bacterivory by co-occurring red-tide algae,

heterotrophic nanoflagellates, and ciliates on marine bacteria. *Marine Ecology Progress Series*, 322, 85–97.

224. Jeong, H. J., Park, J. Y., Nho, J. H., Park, M. O., Ha, J. H., Seong, K. A., Jeng, C., Seong, C. N., Lee, K. W., & Yih, W. H. (2005). Feeding by red-tide dinoflagellates on the cyanobacterium *Synechococcus*. *Aquatic Microbial Ecology*, 41, 131–143.

225. Kana, T. M., & Glibert, P. M. (1987). Effect of irradiances up to 2000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ on marine *Synechococcus* WH7803. I. Growth, pigmentation, and cell composition. *Deep-Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers*, 34, 479–495.

226. Murrell, M. C., & Lores, E. M. (2004). Phytoplankton and zooplankton seasonal dynamics in a subtropical estuary: Importance of cyanobacteria. *Journal of Plankton Research*, 26, 371–382.

227. Glibert, P. M., Burkholder, J. M., Kana, T. M., Alexander, J. A., Schiller, C., & Skelton, H. (2009). Grazing by *Karenia brevis* on *Synechococcus* enhances their growth rate and may help to sustain blooms. *Aquatic Microbial Ecology*, 55, 17–30.

228. Jeong, H. J., Yoo, Y. D., Kim, J. S., Kim, T. S., Kim, J. H., Kang, N. S., & Yih, W. (2004). Mixotrophy in the phototrophic harmful alga *Cochlodinium polykrikoides* (Dinophyceae): Prey species, the effects of prey concentration, and grazing impact. *Journal of Eukaryotic Microbiology*, 51, 563–569.

229. Gómez, F., Richlen, M. L., & Anderson, D. M. (2017). Molecular characterization and morphology of *Cochlodinium strangulatum*, the type species of *Cochlodinium*, and *Margalefidinium* gen. nov. for *C. polykrikoides* and allied species (Gymnodiniales, Dinophyceae). *Harmful Algae*, 63, 32–44.

230. Lundgren, V., Glibert, P. M., Granéli, E., Vidyarthna, N. K., Fiori, E., Ou, L., Flynn, K. J., Mitra, A., Stoecker, D. K., & Hansen, P. J. (2016). Metabolic and physiological changes in *Prymnesium parvum* when grown under, and grazing on, prey of

variable nitrogen:phosphorus stoichiometry. *Harmful Algae*, 55, 1–12.

231. Lin, C.-H., Accoroni, S., & Glibert, P. M. (2017). Mixotrophy in the dinoflagellate *Karlodinium veneticum* under variable nitrogen:phosphorus stoichiometry: Feeding response and effects on larvae of the eastern oyster (*Crassostrea virginica*). *Aquatic Microbial Ecology*, 79, 101–114. <https://doi.org/10.3354/ame01823>

232. Park, M. G., Kim, S., Kim, H. S., Myung, G., Kang, Y. G., & Yih, W. (2006). First successful culture of the marine dinoflagellate *Dinophysis acuminata*. *Aquatic Microbial Ecology*, 45, 101–106.

233. Granéli, E., & Flynn, K. J. (2006). Chemical and physical factors influencing toxin content. In E. Granéli & J. Turner (Eds.), *Ecology of harmful algae* (pp. 229–241). Springer.

234. Adolf, J. E., Krupatkina, D., Bachvaroff, T. R., & Place, A. R. (2007). Karlotoxin mediates grazing of *Oxyrrhis marina* on strains of *Karlodinium veneticum*. *Harmful Algae*, 6, 400–412.

235. Johansson, N., & Granéli, E. (1999). Influence of different nutrient conditions on cell density, chemical composition and toxicity of *Prymnesium parvum* (Haptophyta) in semi-continuous cultures. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 239, 243–258.

236. Hardison, D. R., Sunda, W. G., Shea, D., & Litaker, R. W. (2013). Increased toxicity of *Karenia brevis* during phosphate-limited growth: Ecological and evolutionary implications. *PLoS ONE*, 8(3), e58545. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0058545>

237. Lee, S. J., Jang, M. H., Kim, H. S., Yoon, B. D., & Oh, H. M. (2000). Variation in microcystin content of *Microcystis aeruginosa* relative to medium N:P ratio and growth stage. *Journal of Applied Microbiology*, 89, 323–329.

238. Oh, H. M., Lee, S. J., Jang, M. H., & Yoon, B. D. (2000). Microcystin production by *Microcystis aeruginosa* in a phosphorus-limited chemostat. *Applied and Environmental Microbiology*, 66, 176–179.
239. Vézic, C., Rapala, J., Vaitomaa, J., Seitsonen, J., & Sivonen, K. (2002). Effect of nitrogen and phosphorus on growth of toxic and nontoxic *Microcystis* strains and on intracellular microcystin concentrations. *Microbial Ecology*, 43, 443–454.
240. Van de Waal, D. B., Verspagen, J. M. H., Lüring, M., Van Donk, E., Visser, P. M., & Huisman, J. (2009). The ecological stoichiometry of toxins produced by harmful cyanobacteria: An experimental test of the carbon–nutrient balance hypothesis. *Ecology Letters*, 12, 1326–1335.
241. Downing, T. G., Sember, C. S., Gehringer, M. M., & Leukes, W. (2005). Medium N:P ratios and specific growth rate comodule microcystin and protein content in *Microcystis aeruginosa* PCC7806 and *M. aeruginosa* UV027. *Microbial Ecology*, 49, 468–473.
242. Ward, B. A., & Follows, M. J. (2016). Marine mixotrophy increases trophic transfer efficiency, mean organism size, and vertical carbon flux. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113, 2958–2963.
243. Lin, C.-H., Lyubchich, V., & Glibert, P. M. (2018a). Time series models of decadal trends in the harmful algal species *Karlodinium veneficum* in Chesapeake Bay. *Harmful Algae*, 73, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2018.02.002>
244. Lin, C.-H., Flynn, K. J., Glibert, P. M., & Mitra, A. (2018b). Simulating effects of variable nutrient stoichiometry and temperature on mixotrophy in the harmful dinoflagellate *Karlodinium veneficum*. *Frontiers in Marine Science*, 5, Article 320. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00320>
245. Glibert, P. M. (2017). Eutrophication, harmful algae and biodiversity—challenging paradigms in a world of complex

nutrient changes. *Marine Pollution Bulletin*, 124, 591–606.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.027>

246. Frigstad, H., Andersen, T., Hessen, D. O., Naustvoll, L.-J., Johnsen, T. M., & Bellerby, R. G. J. (2011). Seasonal variation in marine stoichiometry: Can the composition of seston explain stable Redfield ratios? *Biogeosciences*, 8, 2917–2933.

Розділ 4

БАЗА ДАНИХ ВТОРИННИХ МЕТАБОЛІТІВ ЦІАНОБАКТЕРІЙ

Ціанобактерії населяють різноманітні прісноводні, морські та наземні середовища по всій земній кулі та можуть виживати в умовах екстремального опромінення, температури, рН або солоності. Коли ціанобактерії швидко розмножуються, утворюючи шкідливі цвітіння, вони можуть виробляти велику кількість унікальних та біоактивних вторинних метаболітів [1-8]. Раннє припущення про те, що виробництво вторинних метаболітів еволюціонувало у екологічно неблагополучних видів, що зазнають високого тиску відбору, пізніше було підтверджено молекулярним аналізом генів, які контролюють їхній біосинтез [9].

Вторинні метаболіти ціанобактерій, серед інших функцій, можуть виконувати різноманітні ролі, включаючи захист від інших організмів (антибіотиків, гербіцидів, фунгіцидів тощо), як агенти транспортування металів, як полегшувачі симбіозу, як фотопротектори, антиоксиданти, ефектори диференціації або алелохімічні речовини в сигналізації [10-12]. Потужна біоактивність вторинних метаболітів давно визнана, що робить їх провідними сполуками для розробки ліків [13, 14]. Фармацевтичні дослідження активно вивчають їх використання, наприклад, для боротьби з раком, серцевими, аутоімунними та інфекційними захворюваннями. Ряд вторинних метаболітів ціанобактерій проявляють протимікробну або протигрибкову активність [15]. Незважаючи на визнання їхньої біоактивності, мало що відомо про потенцій-

ні людські та екотоксикологічні ризики, що виникають внаслідок впливу ціанобактерій та їх менш вивчених вторинних метаболітів. Епідеміологічні дослідження вказують на вплив на здоров'я людини та потенційний розвиток раку внаслідок гострого та хронічного впливу ціанопептидів [16-18]. Різні країни висунули рекомендації щодо питної води для одного токсичного метаболіту, мікроцистину-LR [19], для якого ВООЗ запропонувала порогову концентрацію 1 мкг/л для вільного та клітинно-зв'язаного впливу [20]. Нещодавні оновлення цих рекомендацій тепер включають порогові значення для загального вмісту мікроцистинів, короткочасного впливу 12 мкг/л для мікроцистинів та для циліндроспермopsину, анатоксину-а та сакситоксинів – 3, 30 та 3 мкг/л у питній воді відповідно [21-24]. Незважаючи на нещодавній прогрес у встановленні рекомендацій щодо цих сполук, даних про поширеність, долю, процеси трансформації та токсичність більшості вторинних метаболітів ціанобактерій бракує, і для подолання цієї інформаційної прогалини необхідні вдосконалені високопродуктивні аналітичні та експериментальні методи.

Двома основними проблемами, пов'язаними з вивченням вторинних метаболітів ціанобактерій, є: 1) наявність аналітичних методів, здатних виявляти та ідентифікувати широкий спектр сполук, та 2) загальнодоступний список відомих метаболітів, включаючи інформацію про хімічну структуру. Дослідження аналітичних та токсикологічних методів для метаболітів ціанобактерій залежить від всебічного розуміння їх структури. Однією з перешкод, що сприяє цьому, є відсутність біоінформаційної платформи, яку колективно підтримує дослідницька спільнота щодо вивчення ціанобактерій. Хоча інформація з комерційних баз даних вторинних метаболітів доступна лише платним клієнтам (наприклад, Antibase, MarinLit, The Dictionary of Natural Products), існує кілька

баз даних з відкритим доступом, але вони часто обмежені кількістю метаболітів ціанобактерій або перелічених параметрів (наприклад, ALGAL-TOX List, база даних NORINE, Handbook of Marine Natural Products). Нещодавно нова база даних об'єднала 411 621 запис про природні продукти з різних організмів, використовуючи ключову інформацію InChI без стереохімії з 50 відкритих та доступних баз даних під назвою COCONUT: ColleCtion of Open Natural ProdUcTs [25]. Список «Ціанометна маса» LeManach et al. [26] містить 852 записи, з яких 35 належать до класу мікроцистинів, і майже 500 сполук перелічені з повними молекулярними формулами та посиланнями на літературу, але додаткової структурної інформації не наведено [26]. У 2017 році було опубліковано Довідник з моніторингу ціанобактерій та аналізу ціанотоксинів, що містить список з 248 мікроцистинів та 10 нодуляринів [27]. У 2019 році було оновлено найповніший список мікроцистинів та нодуляринів, який включає 286 варіантів мікроцистинів та 10 нодуляринів з молекулярними формулами, посиланнями та систематичним найменуванням, що вказує на структурний склад, але не на структурні коди [28, 29]. Атлас природних продуктів являє собою репозиторій, який підтримується та активно оновлюється Університетом Саймона Фрейзера в Канаді та охоплює всі природні продукти мікробного походження. Він включає сполуки, опубліковані в рецензованій первинній літературі, та містить 1006 метаболітів ціанобактерій, включаючи структурні ідентифікатори (ізомерні коди SMILES), станом на грудень 2019 року [30].

У роботі [31] описано базу даних вторинних метаболітів ціанобактерій, яка називається CyanoMetDB, що містить 2010 унікальних записів. База даних CyanoMetDB була складена з існуючих баз даних та власних бібліотек, а також шляхом аналізу доступної рецензованої первинної літератури, опублікованої між 1967 і 2020 роками. Автори [31] представ-

ляють огляд структури цієї бази даних та пояснюють методологію, яка використовувалася для її складання та використання. Підсумовано галузі досліджень, які можуть отримати користь від цього відкритого доступного ресурсу, включаючи підтримку ідентифікації сполук за допомогою рідинної хроматографії в поєднанні з мас-спектрометрією, аналіз біосинтетичних варіацій, біоактивності, поведінки в навколишньому середовищі та майбутніх перспектив щодо бази даних. Поточна та майбутні версії CyanoMetDB доступні на Zenodo [31] та NORMAN Spect List Exchange (<https://www.norman-network.com/nds/SLE/>).

На дату публікації [31] (2021 рік) CyanoMetDB містив 2010 вторинних метаболітів ціанобактерій з повною літературною та структурною інформацією, а також деякі додаткові записи: 50 напівсинтетичних та синтетичних записів, що представляють споріднені сполуки, отримані лише хімічним шляхом або де метаболіти ціанобактерій були хімічно модифіковані; 41 метаболіт, структурно пов'язаний з метаболітами ціанобактерій, але досі ідентифікований лише в інших організмах, та 5 метаболітів, ідентифікованих в інших організмах, що харчувалися ціанобактеріями.

Найдавніший запис у CyanoMetDB був опублікований у 1967 році для chromophore phycoerythrobilin, після чого до кінця 1990 року з'явилося понад 115 додаткових сполук. Між 1990 і 2000 роками кількість зареєстрованих метаболітів ціанобактерій зросла в чотири рази. Таке швидке збільшення кількості зареєстрованих вторинних метаболітів протягом 1990-х років, ймовірно, частково пов'язане з усвідомленням того, що мікроцистини становлять значний гепатотоксичний ризик для людини. Це призвело до включення MC-LR до рекомендацій ВООЗ щодо якості води [20], що спонукало до значних досліджень ціанобактерій. До 2010 року було ідентифіковано майже тисячу ціанобактеріальних сполук, а

ще тисячу сполук було зареєстровано в наступному десятилітті. Зростання кількості випадків цвітіння ціанобактерій та наявність передових аналітичних приладів (наприклад, мас-спектрометрії високої роздільної здатності /HRMS/ та високопольової ЯМР-спектроскопії з криогенними зондами) сприяли відкриттям останніх років.

Тенденції публікацій у цій галузі свідчать про те, що відкриття метаболітів ціанобактерій ще не досягло плато. Виникає питання: наскільки ми близькі до ідентифікації більшості вторинних метаболітів ціанобактерій? Також, скільки нещодавно описаних сполук є хімічними варіантами відомих родин, а скільки описують нові родини? Це також головні питання в загальній галузі дослідження природних продуктів. Pye et al. [32] нещодавно дослідили хімічний простір природних продуктів і дійшли висновку, що нові відкриття здебільшого структурно пов'язані з раніше опублікованими сполуками, і що «діапазон каркасів, легкодоступних з природи, обмежений». Це обмеження не означає, що вичерпано нові відкриття, а радше те, що більшість нових вторинних метаболітів, ймовірно, мають структурну схожість з раніше зареєстрованими. У CyanoMetDB 27% записів було ідентифіковано за допомогою мас-спектрометрії, і такі методи збору або обробки даних, як правило, оптимізовані для відомих класів сполук, таких як ціанопептиди (наприклад, мікроцистини) або молекули з низькою молекулярною масою (наприклад, анатоксини). Це збільшує ймовірність ідентифікації додаткових варіантів цих класів, а не сполук зі структурними відмінностями, які можуть вимагати різних налаштувань LC-MS. Відкриття нових варіантів у відомому класі все ще є дуже актуальним, оскільки токсичність залежить від хімічної структури. Наприклад, серед 18 конгенерів мікроцистину значення IC_{50} для інгібування ферментів серин/треонін-протеїнфосфатаз коливалися на понад шість порядків [33].

Іншою причиною може бути те, що наукові результати обмежені середовищами, які переважно досліджуються, тоді як досі менше уваги приділялося, наприклад, ціанобактеріям з наземних або екстремальних середовищ, або тим, що живуть симбіотично з іншими організмами [34]. Відкриття природних продуктів з інших бактерій розпочалися в 1940-х роках [32], тоді як відкриття метаболітів ціанобактерій розпочалися лише наприкінці 1960-х років. Загальна тенденція особливо зумовлена відкриттями метаболітів на основі пептидів, і поширені класи ціанопептидів складають понад третину всіх пептидних метаболітів у CyanoMetDB. На сьогоднішній день база даних містить 2010 сполук, включаючи 310 мікроцистинів, 193 ціанопептоліни (також звані мікропептинами), 211 інших депсипептидів, 101 анабаенопептин, 85 мікрогінінів, 67 аеругінозинів, 64 циламіди, 38 криптофіцінів, 38 сакситоксинів, 26 спумігінів, 25 мікрівіридинів, 16 нодуларинів, 11 анатоксинів та 5 циліндропермопсинів. У кожному класі сполуки демонструють високу структурну схожість, що підтверджує попередні спостереження про те, що внесок нових структурних каркасів зазвичай низький для природних продуктів, зокрема в пулі ціанобактеріальних метаболітів [32].

CyanoMetDB показує, що вторинні метаболіти ціанобактерій охоплюють широкий діапазон молекулярних мас, від 118 до 2708 Да. З них 59% є циклічними сполуками, а 69% – пептидами. Розподіл молекулярних мас 2010 сполук демонструє, що сполуки з принаймні одним пептидним зв'язком складають більшість сполук з молекулярними масами 900 Да і вище.

Зокрема, серед пептидів багато сполук присутні в діапазоні 1000-1100 Да. Ці пептиди можна значною мірою класифікувати на загальні класи пептидів, включаючи мікроцистини, ціанопептоліни та інші циклічні депсипептиди, які охоплюють більшість сполук з молекулярними масами

понад 900 Да. Розподіл на основі класів метаболітів показує, що мікроцистини та ціанопептоліни, зокрема, сприяють високій кількості відомих метаболітів між 1000 та 1100 Да. Для інших непептидних метаболітів спостерігається особливо висока частота метаболітів з масою від 350 до 500 Да, де переважають лінійні непептиди. Раніше було показано, що розподіл молекулярної маси понад 28 000 морських природних продуктів також зосереджений навколо 350 Да, а хімічне різноманіття відповідає біологічному різноманіттю видів-продукентів [35]. Ці автори повідомили, що сполуки з вищими молекулярними масами, які відхиляються від цієї тенденції, переважно продукуються ціанобактеріями, а також голкошкірими, динофітами та трахеофітами (мангровими заростями).

Непептидні вторинні метаболіти складають лише 41% записів у CyanoMetDB, але це може бути недостатньою представленистю. Загалом, непептидні метаболіти з ціанобактерій важче класифікувати, оскільки їм бракує об'єднуючих структурних ознак. Структурна інформація (коди SMILES) у базі даних дозволяє здійснювати пошук підструктур для ідентифікації спільних молекулярних мотивів. Наприклад, серед непептидних сполук 15% містять ефірний зв'язок, а 11% - піролідинове кільце. Більшість сполук демонструють ненасиченість, причому 64% несуть принаймні одне ароматичне кільце, 30% мають 1-2 ароматичні кільця, а 6% мають 3-6 ароматичних кілець. Атоми галогену присутні у 35% непептидних сполук (30% Cl та 5% Br), а 12% містять сірку. Ізомерні сполуки, тобто сполуки з однаковими молекулярними формулами, але різною зв'язністю атомів, є поширеними серед вторинних метаболітів ціанобактерій. Для 270 унікальних молекулярних формул ідентифіковано від 2 до 11 ізомерних сполук, що впливають на 706 сполук у базі даних. Розподіл ізомерних сполук за молекулярними ма-

сами показує, що мікроцистини демонструють найбільшу кількість ізомерних сполук (від 5 до 11) для молекулярних мас близько 1000 Да. База даних містить 179 молекулярних формул з 2 ізомерними сполуками, 56 формул з 3 ізомерними сполуками та 20 формул з 4 ізомерними сполуками. Наявність ізомерних сполук ускладнює однозначну ідентифікацію окремих сполук для аналітичних методів на основі мас-спектрометрії та підкреслює важливість інтерпретації даних MS/MS та наявності автентичних стандартів для зіставлення часу утримування.

Вторинні метаболіти ціанобактерій здебільшого виявлялися методом «зверху вниз» шляхом екстракції біомаси та аналізів, що керувалися хімічними мотивами (наприклад, пептидами, групами молекулярних мас, загальними іонами продуктів мас-спектрометрії) або нецільовим пошуком за допомогою MS. У CyanoMetDB 12% сполук було вперше ідентифіковано з польових зразків, а решта сполук були ідентифіковані з лабораторно вирощених культур. Загалом було використано понад 50 різних родів ціанобактерій, враховуючи роди, перелічені у відповідних публікаціях, які вперше визначили структуру. Слід зауважити, що таксономічна класифікація згодом змінилася для деяких родів, і додаткові зміни можуть бути внесені відповідно до майбутніх знань про таксономію ціанобактерій. Домінуючими родами у порядку спадання загальної кількості записів були: *Moorea/Lyngbya*, *Microcystis*, *Nostoc*, *Anabaena/Dolichospermum*, *Oscillatoria/Planktothrix*, *Nodularia*, *Scytonema*, *Fischerella* та *Symploca*. Ці роди не обов'язково є основними продуцентами відповідних метаболітів, але переважно використовувалися для початкового з'ясування структури.

Сполуки з CyanoMetDB, які раніше не були перелічені в Атласі природних продуктів, але відповідають вимогам для включення, тепер додані до цього онлайн-репозиторію вто-

ринних метаболітів бактерій — Атлас NP версії 2020_08 [30]. Порівнюючи хімічний простір цих 1640 природних продуктів ціанобактерій з більш ніж 28 000 природних продуктів від будь-якої бактерії, Атлас NP демонструє відносно рівномірний розподіл метаболітів ціанобактерій, що підтверджує їх високу структурну різноманітність.

CyanoMetDB має значний потенціал як інструмент для підтримки різних галузей досліджень ціанобактерій, наприклад: сприяння ідентифікації відомих та нових метаболітів ціанобактерій; дослідження впливу біосинтетичних шляхів на профілі та динаміку метаболітів ціанобактерій; як основа, навколо якої можна зібрати інформацію щодо структурних характеристик та біологічної активності метаболітів ціанобактерій; розуміння поширення, долі та трансформації вторинних метаболітів ціанобактерій у навколишньому середовищі. Нижче детально розглянуто деякі з цих можливостей [31].

4.1 Ідентифікація за допомогою рідинної хроматографії-мас-спектрометрії (LC-MS)

Аналітичні методи на основі мас-спектрометрії відіграли значну роль у швидкому виявленні багатьох метаболітів ціанобактерій, включених до CyanoMetDB. Сучасні методи LC-MS(/MS) також є одним з основних застосувань бази даних. Комплексний скринінг зразків, отриманих з культури або польових досліджень, на наявність вторинних метаболітів ціанобактерій є значним аналітичним викликом, частково через велику кількість хімічно різноманітних сполук, що існують, та через наявність багатьох ізомерних сполук. Більше того, для переважної більшості цих сполук не існує комерційно доступних хімічних стандартів. Разом ці фактори роблять цільові методи LC-MS/MS менш ефектив-

ними для аналізу ширшого спектру метаболітів ціанобактерій. Натомість, методи LC-HRMS з високою роздільною здатністю (LC-HRMS), які здатні ефективно розділяти та вибірково виявляти іонізуючі хімічні речовини у складних матрицях, з фрагментацією або без неї, мають великий потенціал. Популярна стратегія аналізу сполук за допомогою LC-HRMS називається «скринінгом підозрілих». Цей підхід включає пошук даних повного сканування HRMS для отримання точних значень, що зазвичай виконується за допомогою комерційного або програмного забезпечення з відкритим кодом (наприклад, Thermo Trace Finder та Compound Discoverer або Skyline відповідно) [36, 37]. Виявлені сполуки, що цікавлять, потребують подальшого підтвердження, в ідеалі шляхом зіставлення часу утримування з хімічним стандартом та з виявленням характерних спектрів фрагментації MS/MS, застосовуючи стандартизовані критерії для визначення впевненості ідентифікації сполуки [38]. Відносно повні дані повного сканування та тандемної HRMS можна отримати за допомогою стратегій збору даних HRMS/MS, що залежні або незалежні від даних, які підходять для скринінгу підозрюваних та підтвердження великої кількості вторинних метаболітів ціанобактерій. CyanoMetDB значно розширить можливості таких робочих процесів скринінгу підозрілих сполук на основі LC-HRMS, дозволяючи більш регулярно виявляти відомі метаболіти та тим самим уникати «повторного відкриття» відомих сполук (тобто дублювання). У випадку залежного від даних збору даних, значення у CyanoMetDB можна використовувати як список включень для переважного запуску MS/MS фрагментації попередників, виявлених під час повного сканування.

Окрім скринінгу підозрілих сполук, можна також досліджувати набори даних LC-HRMS більш цілісними способами, що називається нецільовим аналізом. Нецільовий скринінг в

основному проводиться за допомогою комерційних або відкритих програмних пакетів для метаболоміки [39-41] або за допомогою спеціалізованих інструментів (наприклад, Global Natural Product Social Molecular Networking, GNPS) [42]. Ці робочі процеси зазвичай базуються на стратегіях скринінгу підозрілих сполук, починаючи з ідентифікації очікуваних сполук, а потім розширюючи простір пошуку для виявлення сполук поза межами відомих сполук (як визначено списком або базою даних відомих сполук). Тут нові сполуки виявляються через подібність у даних MS/MS, аналіз дефектів маси, пошук діапазонів часу утримування або молекулярних формул, що цікавлять, та шляхом оцінки статистичних відмінностей між групами зразків у наборі даних. Наприклад, повідомлялося про нецільові робочі процеси для мікроцистинів, які можуть виявляти нові аналоги на основі характерних іонів продуктів, що чутливо виявляються для більшості відомих мікроцистинів [43, 44]. Комплексні структурні та формульні дані в CyanoMetDB дозволять розробити такі нецільові робочі процеси та покращити виявлення відомих та нових вторинних метаболітів ціанобактерій у культивованих та екологічних зразках. Більше того, цю інформацію також можна використовувати в поєднанні з інструментами фрагментації MS/MS *in silico* (наприклад, Mass Frontier, mMass, MetFrag) для прогнозування можливих структур іонів продуктів MS/MS, тобто для сприяння анотації сполук [37, 45-47]. CyanoMetDB доступна серед баз даних у MetFrag (<https://msbi.ipb-halle.de/MetFragBeta/>) для створення прогнозованих даних MS/MS. Нещодавні розробки в галузі інтерпретації даних MS/MS на основі машинного навчання мають великий потенціал для підвищення точності ідентифікації сполук *in silico*, зокрема завдяки їхній здатності передбачати як типи, так і інтенсивність іонів-продуктів, які ймовірно утворюються з заданої структури, наприклад, модель конкурентної

фрагментації, CFM-ID [48]. Природно, ефективність таких підходів залежить від доступності та якості даних MS/MS, що не завжди буває у зразках навколишнього середовища з низькою кількістю метаболітів або за наявності складних матриць.

4.2 Біосинтетичний аналіз

Виявлення вторинних метаболітів на основі генетичної інформації є перспективним підходом «знизу вгору», який може виявити додаткові, невідомі сполуки [49]. Нещодавні досягнення в мікробній геноміці значно покращили розуміння біохімічних механізмів, відповідальних за біосинтез природних продуктів ціанобактерій [50]. Більшість цих природних продуктів синтезуються через вторинні метаболічні шляхи в координованих каскадах ферментів [50]. Приблизно 75% природних продуктів, включених до набору даних CyanoMetDB, можна віднести до структурних родин, для яких біосинтетичні шляхи були описані від одного або кількох представників. Багато родин вторинних метаболітів ціанобактерій демонструють значну хімічну варіативність, але мають спільне структурне ядро, яке визначає родину. Як правило, біосинтез сполук в одній родині має спільний набір ферментів для синтезу визначального структурного ядра, а також набір допоміжних адаптивних ферментів, які не є універсальними [50, 51]. Зараз добре вивчена біосинтетична логіка, що лежить в основі біосинтезу найпоширеніших ціанобактеріальних токсинів, включаючи мікроцистини [52], нодулярини [53], сакситоксини [54], циліндропермопсини [55] та анатоксини [56]. Однак основа для біосинтезу специфічних хімічних варіантів у багатьох випадках є неповною. Було розроблено численні методи молекулярної екології для характеристики типів продуцентів токсинів у цвітінні, за-

сновані на кластерах біосинтетичних генів [51]. Складання CyanoMetDB показало, що хімічна варіація основних вторинних метаболітів є більшою, ніж вважалося раніше. Більш повне розуміння біосинтетичної основи хімічної варіації вторинних метаболітів ціанобактерій необхідне для забезпечення неупередженого виявлення їхніх біосинтетичних шляхів безпосередньо зі зразків навколишнього середовища.

4.3 Біоактивність та структура

З огляду на швидкозростаючу кількість нових вторинних метаболітів ціанобактерій та збільшення обізнаності про їхню (іноді корисну, а іноді шкідливу) біологічну активність, наявність комплексної бази даних є надзвичайно важливою. Метаболіти ціанобактерій мають цитотоксичну, дерматотоксичну, гепатотоксичну, нейротоксичну, ферментінгібуючу, антимікробну, протигрибкову, протипротозойну та протизапальну активність, яку також може використовувати фармацевтична промисловість для розробки нових препаратів, потенційно корисних для людини [57-59]. Майбутні відкриття стосуються структурних та хімічних властивостей, а результати тісно узгоджуються з емпірично отриманими значеннями [60]. Хороші кореляції також спостерігалися серед структурно споріднених органічних мікрозабруднювачів та їхньої реакції з окислювачами, що використовуються в удосконаленій обробці води (наприклад, O_3 , ClO_2 , $HOCl$, $HFeO_4^-$) [61]. Використання навчальних наборів дозволяє калібрувати такі моделі та покращує їхню прогностичну здатність для властивостей невідомих сполук. Машинне навчання можна поєднувати з таким моделюванням для навчання QSAR, як було продемонстровано для прогнозування значень pK_a понад 6000 органічних молекул [62]. Також механізми біотрансформації можна частково передбачити для сполук з відомими структурами.

Наприклад, EnviPath представляє інструмент з відкритим доступом, який використовує відомі правила трансформації для пропозиції шляхів деградації органічних молекул [63]. Такі прогнози також можуть допомогти в пошуку продуктів трансформації відомих метаболітів. Структурна інформація в CyanoMetDB дозволяє здійснювати пошук підструктур для фрагментів з відомою реакційною здатністю в біотичних та абіотичних процесах трансформації, а продукти трансформації можуть бути включені до моделей QSAR. Моделі QSAR можуть бути особливо корисними в межах класів сполук, які мають спільну основну структуру, але де емпіричні параметри доступні лише для деяких конгенерів. Такі моделі можна досліджувати для визначення пріоритетності вторинних метаболітів ціанобактерій для подальших досліджень та моніторингу відповідно до їх очікуваної токсичності, стійкості та мобільності в навколишньому середовищі.

Метаболіти ціанобактерій вивчаються вже понад 60 років. За цей час тисячі хімічних структур були описані в сотнях первинних дослідницьких статей, які лише частково були включені до кураторських списків окремими дослідницькими групами. У цій роботі [31], з метою сприяння ефективному аналізу та обміну інформацією про метаболіти ціанобактерій, автори вручну зібрали та оцінили ці різноманітні ресурси (включаючи 850 первинних дослідницьких статей станом на грудень 2020 року), щоб створити єдину уніфіковану базу даних відомих вторинних метаболітів ціанобактерій. Ця база даних, що називається CyanoMetDB, містить 2010 окремих записів, кожен з яких відповідає унікальному вторинному метаболіту ціанобактерій та пов'язаним з ним хімічним дескрипторам: рядок SMILES, молекулярна маса, моноізотопна маса, молекулярна формула тощо. Автори зробили CyanoMetDB ресурсом з відкритим доступом, щоб забезпечити його доступність для широкої аудиторії, а також

виконати мету підтримки аналізу та ідентифікації вторинних метаболітів ціанобактерій у майбутньому. Надано метадані CyanoMetDB та літератури як окремі плоскі файли та конвертовані файли у форматі електронних таблиць. З цією метою поточна та майбутні версії CyanoMetDB доступні та будуть доступні на Zenodo [31] та NORMAN Suspect List Exchange (<https://www.norman-network.com/nds/SLE/>). Автори рекомендують посилалися на репозиторій на Zenodo разом із цією статтею [31], коли використовується контент CyanoMetDB.

Надалі мета авторів [31] — продовжувати дану роботу шляхом 1) додавання відсутніх та нещодавно повідомлених вторинних метаболітів ціанобактерій до CyanoMetDB у міру їх публікації та 2) використання CyanoMetDB як основи для зв'язку та зіставлення різних джерел даних, пов'язаних з метаболітами ціанобактерій, наприклад, спектрів іонів продуктів тандемної мас-спектрометрії, даних про токсичність тощо. Очікується, що подальше вдосконалення CyanoMetDB збагатить існуючі та створить нові спільні дослідницькі зусилля, збільшить частоту призначення анотацій сполук та сприятиме комунікації, порівнянню та інтерпретації результатів.

Підхід, який використовувався для створення набору даних CyanoMetDB, також можна застосовувати для створення пов'язаних наборів даних, що містять токсини та вторинні метаболіти з інших організмів, наприклад, тих, що виробляються морськими мікроводоростями. Такі зусилля були б дуже корисними для полегшення моніторингу токсинів морських мікроводоростей у харчовому ланцюзі для дослідницьких та моніторингових цілей. Дійсно, деякі класи токсинів, такі як сакситоксини, були вперше ідентифіковані в морських динофлагелятах до їх виявлення у зразках ціанобактерій. Таким чином, набори даних про метаболіти ціанобактерій та морських мікроводоростей будуть частково перетинатися.

Література

1. Baumann, H. I., & Jüttner, F. (2008). Inter-annual stability of oligopeptide patterns of *Planktothrix rubescens* blooms and mass mortality of *Daphnia* in Lake Hallwilersee. *Limnologia*, 38(3–4), 350–359.
2. Ferranti, P., Fabbrocino, S., Chiaravalle, E., Bruno, M., Basile, A., Serpe, L., & Gallo, P. (2013). Profiling microcystin contamination in a water reservoir by MALDI-TOF and liquid chromatography coupled to Q/TOF tandem mass spectrometry. *Food Research International*, 54(1), 1321–1330.
3. Gkelis, S., Lanaras, T., & Sivonen, K. (2015). Cyanobacterial toxic and bioactive peptides in freshwater bodies of Greece: Concentrations, occurrence patterns, and implications for human health. *Marine Drugs*, 13(10), 6319–6335.
4. Grabowska, M., Kobos, J., Toruńska-Sitarz, A., & Mazur-Marzec, H. (2014). Non-ribosomal peptides produced by *Planktothrix agardhii* from Siemianówka Dam Reservoir (northeast Poland). *Archives of Microbiology*, 196(10), 697–707.
5. Jancula, D., Straková, L., Sadílek, J., Marsálek, B., & Babica, P. (2014). Survey of cyanobacterial toxins in Czech water reservoirs—The first observation of neurotoxic saxitoxins. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(13), 8006–8015.
6. Kurmayer, R., Schober, E., Tonk, L., Visser, P. M., & Christiansen, G. (2011). Spatial divergence in the proportions of genes encoding toxic peptide synthesis among populations of the cyanobacterium *Planktothrix* in European lakes. *FEMS Microbiology Letters*, 317(2), 127–137.
7. Lopes, V. R., Ramos, V., Martins, A., Sousa, M., Welker, M., Antunes, A., & Vasconcelos, V. M. (2012). Phylogenetic, chemical and morphological diversity of cyanobacteria from

Portuguese temperate estuaries. *Marine Environmental Research*, 73, 7–16.

8. Mazur-Marzec, H., Kaczowska, M. J., Błaszczuk, A., Akçaalan, R., Spoof, L., & Meriluoto, J. (2013). Diversity of peptides produced by *Nodularia spumigena* from various geographical regions. *Marine Drugs*, 11, 1–19.

9. Hartmann, T. (2008). The lost origin of chemical ecology in the late 19th century. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(12), 4541–4546.

10. Demain, A. L., & Fang, A. (2001). The natural functions of secondary metabolites. In A. Fiechter (Ed.), *History of modern biotechnology I* (pp. 1–39). Springer.

11. Pereira, D. A., & Giani, A. (2014). Cell density-dependent oligopeptide production in cyanobacterial strains. *FEMS Microbiology Ecology*, 88(1), 175–183.

12. Sharif, D. I., Gallon, J., Smith, C. J., & Dudley, E. (2008). Quorum sensing in cyanobacteria: *N*-octanoyl-homoserine lactone release and response by the epilithic colonial cyanobacterium *Gloeothoece* PCC6909. *The ISME Journal*, 2(12), 1171–1182.

13. Shen, B. (2015). A new golden age of natural products drug discovery. *Cell*, 163(6), 1297–1300.

14. Harvey, A. L., Edrada-Ebel, R., & Quinn, R. J. (2015). The re-emergence of natural products for drug discovery in the genomics era. *Nature Reviews Drug Discovery*, 14(2), 111–129.

15. Swain, S. S., Paidisetty, S. K., & Padhy, R. N. (2017). Antibacterial, antifungal and antimycobacterial compounds from cyanobacteria. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 90, 760–776.

16. Janssen, E. M. L. (2019). Cyanobacterial peptides beyond microcystins—A review on co-occurrence, toxicity, and challenges for risk assessment. *Water Research*, 151, 488–499.

17. Liu, W. Y., Wang, L. Q., Yang, X. H., Zeng, H., Zhang, R. P., Pu, C. W., Zheng, C. F., Tan, Y., Luo, Y., Feng, X. B., Tian, Y. Q., Xiao, G. S., Wang, J., Huang, Y. J., Luo, J. H., Feng, L.,

Wang, F., Yuan, C. Y., Yao, Y. A., Qiu, Z. Q., Chen, J. A., Wu, L. P., Nong, Q. Q., Lin, H., & Shu, W. Q. (2017). Environmental microcystin exposure increases liver injury risk induced by hepatitis B virus combined with aflatoxin: A cross-sectional study in southwest China. *Environmental Science & Technology*, 51(11), 6367–6378.

18. Svirčev, Z., Drobac, D., Tokodi, N., Mijović, B., Codd, G. A., & Meriluoto, J. (2017). Toxicology of microcystins with reference to cases of human intoxications and epidemiological investigations of exposures to cyanobacteria and cyanotoxins. *Archives of Toxicology*, 91(2), 621–650.

19. Ibelings, B. W., Backer, L. C., Kardinaal, W. E. A., & Chorus, I. (2014). Current approaches to cyanotoxin risk assessment and risk management around the globe. *Harmful Algae*, 40, 63–74.

20. World Health Organization. (2004). *Guidelines for drinking-water quality*. World Health Organization. https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/GDWQ2004web.pdf

21. World Health Organization. (2020a). *Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality and guidelines for safe recreational water environments: Cyanobacterial toxins—Anatoxin-A and analogues*. World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/338060>

22. World Health Organization. (2020b). *Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality and guidelines for safe recreational water environments: Cyanobacterial toxins—Cylindrospermopsins*. World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/338063>

23. World Health Organization. (2020c). *Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality and guidelines for safe recreational water environments: Cyanobacterial toxins—Microcystins*. World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/338066>

24. World Health Organization. (2020d). *Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality and guidelines for safe recreational water environments: Cyanobacterial toxins—Saxitoxins*. World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/338069>
25. Sorokina, M., & Steinbeck, C. (2020). Review on natural products databases: Where to find data in 2020. *Journal of Cheminformatics*, 12(1), 20.
26. Le Manach, S., Duval, C., Marie, A., Djediat, C., Catherine, A., Edery, M., Bernard, C., & Marie, B. (2019). Global metabolomic characterizations of *Microcystis* spp. highlights clonal diversity in natural bloom-forming populations and expands metabolite structural diversity. *Frontiers in Microbiology*, 10, 791.
27. Spoof, L., & Catherine, A. (2017). Tables of microcystins and nodularins. In J. Meriluoto, L. Spoof, & G. A. Codd (Eds.), *Handbook of cyanobacterial monitoring and cyanotoxin analysis* (pp. 526–537). John Wiley & Sons.
28. Bouaïcha, N., Miles, C. O., Beach, D. G., Labidi, Z., Djabri, A., Benayache, N. Y., & Nguyen-Quang, T. (2019). Structural diversity, characterization and toxicology of microcystins. *Toxins*, 11(12), 714.
29. Miles, C. O., & Stirling, D. (2019). *Toxin mass list* (Version 16). https://www.researchgate.net/publication/337258461_Toxin_mass_list
30. van Santen, J. A., Jacob, G., Singh, A. L., Aniebok, V., Balunas, M. J., Bunsko, D., Neto, F. C., Castano-Espriu, L., Chang, C., et al., & Lington, R. G. (2019). The Natural Products Atlas: An open access knowledge base for microbial natural products discovery. *ACS Central Science*, 5(11), 1824–1833.
31. Jones, M. R., Pinto, E., Torres, M. A., Dörr, F., Mazur-Marzec, H., Szubert, K., Tartaglione, L., Dell'Aversano, C., Miles, C. O., Beach, D. G., McCarron, P., Sivonen, K., Fewer,

D. P., Jokela, J., & Janssen, E. M.-L. (2021). CyanoMetDB, a comprehensive public database of secondary metabolites from cyanobacteria. *Water Research*, 196, 117017. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117017>

32. Pye, C. R., Bertin, M. J., Lokey, R. S., Gerwick, W. H., & Linington, R. G. (2017). Retrospective analysis of natural products provides insights for future discovery trends. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(22), 5601–5606.

33. Altaner, S., Jaeger, S., Fotler, R., Zemskov, I., Wittmann, V., Schreiber, F., & Dietrich, D. R. (2020). Machine learning prediction of cyanobacterial toxin (microcystin) toxicodynamics in humans. *ALTEX: Alternatives to Animal Experimentation*, 37(3), 24–36.

34. Kaasalainen, U., Fewer, D. P., Jokela, J., Wahlsten, M., Sivonen, K., & Rikkinen, J. (2012). Cyanobacteria produce a high variety of hepatotoxic peptides in lichen symbiosis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(15), 5886–5891.

35. Blunt, J. W., Carroll, A. R., Copp, B. R., Davis, R. A., Keyzers, R. A., & Prinsep, M. R. (2018). Marine natural products. *Natural Product Reports*, 35(1), 8–53.

36. Gunthardt, B. F., Schönsee, C. D., Hollender, J., Hungerbühler, K., Scheringer, M., & Bucheli, T. D. (2020). “Is there anybody else out there?”—First insights from a suspect screening for phytotoxins in surface water. *Chimia*, 74(3), 129–135.

37. Natumi, R., & Janssen, E. M. L. (2020). Cyanopeptide co-production dynamics beyond microcystins and effects of growth stages and nutrient availability. *Environmental Science & Technology*, 54(10), 6063–6072.

38. Schymanski, E. L., Jeon, J., Gulde, R., Fenner, K., Ruff, M., Singer, H. P., & Hollender, J. (2014). Identifying small

molecules via high-resolution mass spectrometry: Communicating confidence. *Environmental Science & Technology*, 48(4), 2097–2098.

39. Schymanski, E. L., Singer, H. P., Slobodnik, J., Ipolyi, I. M., Oswald, P., Krauss, M., Schulze, T., Haglund, P., Letzel, T., & Hollender, J. (2015). Non-target screening with high-resolution mass spectrometry: Critical review using a collaborative trial on water analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(21), 6237–6255.

40. Hohrenk, L. L., Itzel, F., Baetz, N., Türk, J., Vosough, M., & Schmidt, T. C. (2020). Comparison of software tools for liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry data processing in nontarget screening of environmental samples. *Analytical Chemistry*, 92(2), 1898–1907.

41. Walsh, J. P., Renaud, J. B., Hoogstra, S., McMullin, D. R., Ibrahim, A., Visagie, C. M., Tanney, J. B., Yeung, K. K. C., & Sumarah, M. W. (2019). Diagnostic fragmentation filtering for the discovery of new chaetoglobosins and cytochalasins. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 33(1), 133–139.

42. Wang, M., Carver, J. J., Phelan, V. V., Sanchez, L. M., Garg, N., Peng, Y., Nguyen, D. D., Watrous, J., Kapon, C. A., Luzzatto-Knaan, T., Porto, C., Bouslimani, A., Melnik, A. V., Meehan, M. J., Liu, W. T., Crüsemann, M., Boudreau, P. D., Esquenazi, E., Sandoval-Calderón, M., ... & Bandeira, N. (2016). Sharing and community curation of mass spectrometry data with Global Natural Products Social Molecular Networking. *Nature Biotechnology*, 34(8), 828–837.

43. Ortiz, X., Korenkova, E., Jobst, K. J., MacPherson, K. A., & Reiner, E. J. (2017). A high-throughput targeted and non-targeted method for the analysis of microcystins and anatoxin-a using online solid-phase extraction coupled to liquid chromatography–quadrupole time-of-flight high-resolution mass

spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(21), 4959–4969.

44. Roy-Lachapelle, A., Sollicec, M., Sauvé, S., & Gagnon, C. (2019). A data-independent methodology for the structural characterization of microcystins and anabaenopeptins leading to the identification of four new congeners. *Toxins*, 11(11), 619.

45. Niedermeyer, T. H. J., & Strohm, M. (2012). mMass as a software tool for the annotation of cyclic peptide tandem mass spectra. *PLoS ONE*, 7(9), e44913.

46. Ruttkies, C., Schymanski, E. L., Wolf, S., Hollender, J., & Neumann, S. (2016). MetFrag relaunched: Incorporating strategies beyond in silico fragmentation. *Journal of Cheminformatics*, 8, Article 3.

47. Sheldon, M. T., Mistrik, R., & Croley, T. R. (2009). Determination of ion structures in structurally related compounds using precursor ion fingerprinting. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 20(3), 370–376.

48. Djoumbou-Feunang, Y., Pon, A., Karu, N., Zheng, J. M., Li, C., Arndt, D., Gautam, M., Allen, F., & Wishart, D. S. (2019). CFM-ID 3.0: Significantly improved ESI-MS/MS prediction and compound identification. *Metabolites*, 9(4), 72.

49. Moosmann, P., Ueoka, R., Gugger, M., & Piel, J. (2018). Aranazoles: Extensively chlorinated nonribosomal peptide–polyketide hybrids from the cyanobacterium *Fischerella* sp. PCC 9339. *Organic Letters*, 20(17), 5238–5241.

50. Dittmann, E., Gugger, M., Sivonen, K., & Fewer, D. P. (2015). Natural product biosynthetic diversity and comparative genomics of the cyanobacteria. *Trends in Microbiology*, 23(10), 642–652.

51. Dittmann, E., Fewer, D. P., & Neilan, B. A. (2013). Cyanobacterial toxins: Biosynthetic routes and evolutionary roots. *FEMS Microbiology Reviews*, 37(1), 23–43.

52. Tillett, D., Dittmann, E., Erhard, M., von Döhren, H., Börner, T., & Neilan, B. A. (2000). Structural organization of microcystin biosynthesis in *Microcystis aeruginosa* PCC7806: An integrated peptide–polyketide synthetase system. *Chemistry & Biology*, 7(10), 753–764.

53. Moffitt, M. C., & Neilan, B. A. (2004). Characterization of the nodularin synthetase gene cluster and proposed theory of the evolution of cyanobacterial hepatotoxins. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(11), 6353–6362.

54. Kellmann, R., Mihali, T. K., & Neilan, B. A. (2009). Identification of a saxitoxin biosynthesis gene with a history of frequent horizontal gene transfers. *Journal of Molecular Evolution*, 68(3), 292–300.

55. Mihali, T. K., Kellmann, R., Muenchhoff, J., Barrow, K. D., & Neilan, B. A. (2008). Characterization of the gene cluster responsible for cylindrospermopsin biosynthesis. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(3), 716–722.

56. Méjean, A., Mann, S., Maldiney, T., Vassiliadis, G., Lequin, O., & Ploux, O. (2009). Evidence that biosynthesis of the neurotoxic alkaloids anatoxin-a and homoanatoxin-a in the cyanobacterium *Oscillatoria* PCC 6506 occurs on a modular polyketide synthase initiated by L-proline. *Journal of the American Chemical Society*, 131(22), 7512–7513.

57. Huang, I. S., & Zimba, P. V. (2019). Cyanobacterial bioactive metabolites—A review of their chemistry and biology. *Harmful Algae*, 86, 138–148.

58. Singh, R. K., Tiwari, S. P., Rai, A. K., & Mohapatra, T. M. (2011). Cyanobacteria: An emerging source for drug discovery. *The Journal of Antibiotics*, 64(6), 401–412.

59. Kini, S., Divyashree, M., Mani, M. K., & Mamatha, B. S. (2020). Algae and cyanobacteria as a source of novel bioactive compounds for biomedical applications. In P. K. Singh, A. Kumar, V. K. Singh, & A. K. Shrivastava (Eds.),

Advances in cyanobacterial biology (pp. 173–194). Academic Press.

60. Schönsee, C. D., & Bucheli, T. D. (2020). Experimental determination of octanol–water partition coefficients of selected natural toxins. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(4), 1946–1953.

61. Lee, Y., & von Gunten, U. (2012). Quantitative structure–activity relationships (QSARs) for the transformation of organic micropollutants during oxidative water treatment. *Water Research*, 46(19), 6177–6195.

62. Mansouri, K., Cariello, N. F., Korotcov, A., Tkachenko, V., Grulke, C. M., Sprankle, C. S., Allen, D., Casey, W. M., Kleinstreuer, N. C., & Williams, A. J. (2019). Open-source QSAR models for pKa prediction using multiple machine learning approaches. *Journal of Cheminformatics*, 11(1), 60.

63. Wicke, D., Lorschach, T., Gütlein, M., Schmid, E., Latino, D., Kramer, S., & Fenner, K. (2016). enviPath—The environmental contaminant biotransformation pathway resource. *Nucleic Acids Research*, 44(D1), D502–D508.

Розділ 5

ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ АЛЬГЦИДІВ НА ПРІСНОВОДНОМУ ФІТОПЛАНКТОНІ: РОЗУМІННЯ РІЗНОЇ ЧУТЛИВОСТІ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ ЦІАНОБАКТЕРІЯМИ

Сучасне суспільство вступило в епоху величезних проблем, пов'язаних з водою. Однією з проблем, яка отримує дедалі більше визнання як трансформаційна загроза для глобальних водних ресурсів, є зростання шкідливого цвітіння водоростей (HABs) [1-4]. У прісних водах першочергове занепокоєння викликають ціанобактерії [5, 6]. Домінування ціанобактерій потенційно може призвести до високих соціально-економічних та екологічних витрат, таких як: 1) економічні втрати від знецінення прибережних об'єктів та зменшення рекреаційної діяльності [7, 8]; 2) зниження стійкості харчової мережі (тобто зменшення перенесення незамінних жирних кислот) [9, 10] та 3) негативний вплив на здоров'я, пов'язаний з впливом токсинів [11, 12]. В епоху прискорених кліматичних та антропогенних змін, яку часто називають антропоценом [5, 13], частота та масштаби цвітіння ціанобактерій зростали паралельно. Як наслідок, боротьба з цвітінням ціанобактерій поступово змістилася від запобігання до пом'якшення наслідків, причому заходи в озері тепер неминучі за багатьох обставин [4, 14]. Існує зростаючий попит на ефективні заходи пом'якшення наслідків, щоб контр-

олювати поширення ціанобактерій, залишаючись при цьому екологічно безпечними.

Перекис водню (H_2O_2) та сульфат міді (CuSO_4) – це два альгіциди, які регулярно застосовуються для зменшення цвітіння ціанобактерій [15-21]. Найбільш широко застосовуваним альгіцидом у прісноводних екосистемах є мідь, яку зазвичай використовують у вигляді сульфату міді [22, 23]. Мідь обмежує фотосинтез [23], пригнічує фіксацію CO_2 [24] та перешкоджає поглинанню азоту, що призводить до загибелі клітин [25]. Короткострокова ефективність сульфату міді може призвести до його надмірного використання, що викликає занепокоєння, оскільки тривалий вплив може негативно вплинути на навколишнє середовище [26]. Короткострокові наслідки включають виснаження кисню внаслідок старіння біомаси водоростей, що може призвести до загибелі риби та прискорення кругообігу фосфору, сприяючи майбутньому розмноженню водоростей. Ще одним значним короткостроковим побічним ефектом є масове вивільнення ціанотоксинів [27]. Довгострокові наслідки включають накопичення міді в озерних відкладеннях, що створює більший потенціал для впливу на нецільові організми, такі як бентосні макробезхребетні та макрофіти [28].

Перекис водню широко визнаний екологічно чистим альгіцидом, при застосуванні якого вивільняються гідроксильні радикали, що порушують фотосинтез [29, 30]. Пригнічення фотосинтезу обмежує фізіологічні процеси, послаблюючи клітини та знижуючи рівень виживання [31, 32]. Нетоксичні характеристики перекису водню — здатність розщеплюватися на екологічно безпечні побічні продукти — сприяли його зростаючій популярності та поступовому переходу від сульфату міді [18]. Хоча лабораторні біоаналізи вказують на підвищену чутливість ціанобактерій як до перекису водню, так і до сульфату міді, вони мінімально впливають на інші мікроово-

дорості [15, 18, 33, 34]. Ці узагальнення є проблематичними, оскільки припущення часто ґрунтуються на одному організмі або окремих таксономічних групах (наприклад, хлорофіти проти ціанобактерій) [15, 21, 34, 35]. Огляд літератури щодо половинних максимальних ефективних концентрацій (EC_{50}) для прісноводного фітопланктону виявив непропорційну зосередженість на хлорофітах та ціанобактеріях, причому 92% статей про H_2O_2 та 88% статей про $CuSO_4$ були зосереджені на цих двох фітокологічних відділах. Ігнорування важливих фітокологічних відділів, таких як діатомові водорості або міксотрофи, може призвести до неповного розуміння впливу альгіцидів на спільноти фітопланктону. Чутливість ціанобактерій до альгіцидів порівняно з іншими еукаріотичними водоростями (окрім хлорофітів) недостатньо обґрунтована. Ці знання можуть мати вирішальне екологічне значення, оскільки вони можуть допомогти в розробці управлінських рекомендацій, які обмежують потенційні негативні наслідки для більш корисного фітопланктону.

У дослідженні [1] вивчали вплив перекису водню та сульфату міді, двох комерційно застосовуваних альгіцидів, на дванадцять прісноводних водоростей у чотирьох фікологічних відділах: хлорофіти (зелені водорості), ціанобактерії (синьо-зелені водорості), діатомові водорості та міксотрофи. Були досліджені між- та внутрішньовидові відмінності за різних концентрацій альгіциду (0-20 мг/л) та часових точок (0-48 годин). Метою було дослідити порівняльний вплив перекису водню та сульфату міді на основні фікологічні відділи та використати отримані знання для розробки методів боротьби з ціанобактеріями.

Сульфат міді регулярно використовується вже понад століття для боротьби з цвітінням ціанобактерій. Хоча перекис водню є дещо новим альгіцидом, він отримує все більшу популярність у відповідь на свою «селективність» щодо ціанобак-

терій та відсутність шкідливих залишкових хімічних речовин [18, 29]. Незважаючи на те, що перекис водню часто пропонується як безпечніший кандидат щодо усунення ціанобактерій, комплексної фікологічної оцінки цих двох альгіцидів за основними фікологічними підрозділами бракує. Більшість досліджень були засновані на модельних організмах (тобто окремих видах) [21, 35] або переважно зосереджені на порівнянні ціанобактерій з хлорофітами [15, 34]. Ціанобактерії та хлорофіти часто співдомінують у тепліші літні місяці (тобто в період пікового цвітіння ціанобактерій), що робить порівняння розумною відправною точкою [36, 37]. Однак, цвітіння ціанобактерій виходить за межі своїх «традиційних» часових вікон (тобто літа) і тепер відбувається все раніше та пізніше, створюючи потенційне перекриття з різними фітопланктонними представниками (наприклад, діатомовими водоростями та міксотрофами) [38-39]. Тому вкрай важливо зрозуміти основні відмінності чутливості та адекватно оцінити, як ці два альгіциди впливатимуть на основні відділи фітопланктону, перш ніж формувати узагальнення щодо їхньої ефективності в управлінні ціанобактеріями. Це дослідження [1] мало на меті заповнити цю прогалину в знаннях.

5.1 Фікологічні реакції: інактивація клітин та фотосинтетична життєздатність

Очікувана зворотна кореляція спостерігалася між смертністю клітин та фотосинтетичною життєздатністю, причому підвищена інактивація клітин призводила до відповідного зниження фотосинтетичної життєздатності. Ціанобактерії та міксотрофи продемонстрували найвищу чутливість до перекису водню та сульфату міді порівняно з іншими фітологічними відділами, тоді як хлорофіти продемонстрували нижчу чутливість до обох альгіцидних обробок. Міксотрофи

демонстрували вищу інактивацію за нижчих концентрацій альгіциду, причому інактивація понад 50% спостерігалася при додаванні $> 0,5$ мг/л. Ця реакція відображала зниження фотосинтетичної життєздатності, причому міксотрофи демонстрували $> 50\%$ втрату фотосинтетичної життєздатності за нижчих концентрацій альгіциду. Ціанобактерії виявилися дещо стійкішими до перекису водню порівняно з міксотрофами, причому для досягнення $> 50\%$ смертності (> 10 мг/л) були необхідні вищі концентрації. Ціанобактерії, міксотрофи та діатомові водорості були більш чутливі до сульфату міді, демонструючи значне зниження як клітинної інактивації, так і фотосинтетичної життєздатності за нижчих концентрацій порівняно з перекисом водню, тоді як хлорофіти були більш стійкими до сульфату міді.

Відповідно до попередніх досліджень, дані результати [1] показують, що ціанобактерії демонструють вищу інактивацію та фотосинтетичне пригнічення до двох поширених альгіцидів порівняно з хлорофітами [15, 34, 41]. Внутрішня клітинна структура в поєднанні з відмінностями в управлінні оксидативним стресом між ціанобактеріями та хлорофітами розглядаються як фактори, що впливають на ефективність альгіцидів [29]. Фактично, ціанобактеріям бракує мембранозв'язаних органел (наприклад, захисних мембран), тоді як еукаріотичний фітопланктон має мембранозв'язані органели, які діють як захисний бар'єр, що запобігає фізіологічним порушенням (наприклад, фотосинтезу) [29, 42, 43]. Таким чином, шкідливі сполуки, що потрапляють у клітини ціанобактерій, безпосередньо контактують з життєзабезпечуючими органелами, що збільшує ймовірність порушення метаболізму [29, 43]. Відсутність аскорбатпероксидаз, ключового ферменту для регуляції активних форм кисню (АФК), у ціанобактерій також зазначається як одна з причин чутливості ціанобактерій до перекису водню порівняно з еукаріо-

тичними клітинами [44-46]. Хоча зв'язок між ціанобактеріями та хлорофітами відомий, необхідні подальші дослідження для визначення точних механізмів реакції на різні альгіциди в різних відділах фітопланктону, оскільки інші еукаріотичні групи залишаються погано вивченими.

5.2 Проникність клітин: чи впливає структура клітин на їх чутливість?

Вимірювання проникності клітин є корисним показником клітинної придатності, оскільки цілісність мембрани має вирішальне значення для захисту внутрішньоклітинних структур від зовнішнього середовища та підтримки метаболічної активності [35]. Ціанобактерії та міксотрофи продемонстрували порівнянну проникність клітин, демонструючи найбільший відсоток клітин з пошкодженою мембраною після впливу перекису водню та сульфату міді порівняно з іншими фітогенними відділами. Хлорофіти продемонстрували найнижче зниження проникності клітин після обох обробок альгіцидами. Проникність клітин демонструвала дозозалежну реакцію – збільшення концентрації альгіциду призводило до більшої втрати цілісності мембрани у всіх фітогенних відділах (крім хлорофітів). Були виявлені значні відмінності між ціанобактеріями та іншими фітогенними відділами, за винятком міксотрофів.

Автори [1] припустили, що склад зовнішнього шару різних фікологічних відділів може бути основним фактором, що модулює чутливість до альгіцидів. Хлорофіти (наприклад, клітинні стінки) та діатомові водорості (наприклад, пагонисті водорості) мають товстіші зовнішні шари, які не тільки посилюють структурну цілісність, але й забезпечують хімічну стійкість до певних хімічних речовин [47, 48]. Більша втрата цілісності мембрани, що спостерігається серед ціанобактерій,

може бути за рахунок зовнішньої мембрани, що складається з пептидоглікану [49]. Перекис водню широко використовується як бактерицид, відомий своєю здатністю порушувати цілісність пептидоглікану, що призводить до загибелі клітин [50, 51], а сульфат міді продемонстрував подібний вплив на ціанобактерії, що порушує їхню мембранну активність [52]. Схоже, що пептидоглікан демонструє меншу хімічну стійкість порівняно з деякими еукаріотичними відділами. Міксотрофи – це функціональна група, що складається з різноманітних таксономічних ліній (наприклад, криптофітів, динофлагелятів, хризофітів тощо), кожна з яких демонструє значну варіацію у складі зовнішньої мембрани [53, 54]. Хоча встановлено відносно однорідну реакцію серед протестованих міксотрофів з високою втратою цілісності мембрани, ця реакція може відображати підвищену чутливість протестованих міксотрофів (тобто криптофітів з оголеними клітинними стінками) [1]. Слід визнати, що наразі не вистачає основних ліній (наприклад, динофлагелятів) і що серед цієї різноманітної функціональної групи існує більший ступінь варіації.

5.3 Порівняння чутливості фітопланктону до H_2O_2 та CuSO_4

EC_{50} виступає корисним параметром для встановлення порогів застосування для пригнічення росту фітопланктону [55]. Цей показник був розрахований для всіх фітологічних відділів через 48 годин. Міксотрофи та ціанобактерії показали найнижчу EC_{50} для обох альгіцидів, далі йшли діатомові водорості та хлорофіти. Усі категорії фітопланктону були більш чутливими до сульфату міді порівняно з перекисом водню, за винятком зелених водоростей ($P < 0,05$). Попередні дослідження показують, що для інактивації ціанобактерій можна застосовувати нижчі дози перекису водню з не-

значним впливом на еукаріотичні водорості [15, 16, 34, 56]. Запропоновано, щоб перекис водню залишався <5 мг/л для попередження росту ціанобактерій, обмежуючи при цьому побічний вплив на нецільові організми. Отримані результати [1] свідчать про те, що для стримування ціанобактерій потрібно 7,15 мг/л перексиду водню. Однак, за такого дозування спостерігатиметься негативний вплив на інші фітопланктонні відділи (наприклад, міксотрофи та окремі діатомові водорості). Вплив на нецільовий фітопланктон неминучий, враховуючи подібні значення EC_{50} для ціанобактерій та міксотрофів. Ці результати [1] свідчать про те, що твердження про перекис водню як «ціаноцид» є необґрунтованим. Навіть за найнижчої введенної дози інші фітологічні відділи зазнають негативного впливу. Фікологічні реакції на сульфат міді були подібними, при цьому контроль ціанобактерій (1,14 мг/л) призвів до побічного впливу на еукаріотичні водорості. Дані результати [1] підкреслюють важливість включення фікологічного різноманіття в управління ціанобактеріями, щоб уникнути неточних узагальнень, оскільки використання хлорофітів як «еталону» для реакцій еукаріотичних водоростей є хибним [57]. Еукаріотичні водорості – це поліфілетична група, що охоплює різноманітні філокологічні класи [58]. Ця велика різноманітність призводить до широкого спектру філокологічних реакцій, як показано в цьому дослідженні [1].

Важливим фактором застосування альгіцидів є розуміння взаємодії з різними біотичними та абіотичними факторами. Озера за своєю суттю є складними екосистемами, і нові дослідження показують, що умови навколишнього середовища, такі як погода (наприклад, сонячна чи хмарна погода) [31], фізико-хімічні характеристики води (наприклад, рН) та склад фітопланктону [59], можуть впливати на ефективність альгіцидів. Наприклад, сонячне опромінення може суттєво вплинути на ефективність перекису водню [31, 60]; при

цьому вища сонячна радіація прискорює лізис ціанобактерій у вісім разів порівняно зі зниженою сонячною радіацією [35, 61]. Крім того, висока кількість хлорофітів може перешкоджати пригніченню ціанобактерій через їхню здатність швидко розкласти перекис водню, захищаючи ціанобактерії від шкідливого оксидативного стресу [62]. Ще одним обмеженням, пов'язаним з дизайном дослідження, є невисоке охоплення кожного основного фікологічного відділу. Хоча в цій роботі [1] фігурує більше представництво фікологічного різноманіття порівняно з поточними дослідженнями, три представники кожного фікологічного відділу представляють невелику підмножину, і для посилення узагальнень необхідне ширше фікологічне охоплення. Екстраполяція результатів оцінок лабораторного масштабу на рівень екосистеми є складним завданням. Подолання розриву між експериментами від лабораторії до озера вимагатиме екологічної валідності з використанням порівняльних досліджень альгіцидів на природних спільнотах фітопланктону, які інтегрують низку екологічної мінливості.

Покращення розуміння контролю ціанобактерій є важливим, оскільки, за прогнозами, проблеми з ціанобактеріями погіршаться в умовах майбутніх змін, спричинених людиною та кліматом [2, 63]. Хоча заходи щодо зменшення вмісту поживних речовин мають вирішальне значення для ефективного управління ціанобактеріями, пом'якшувальні підходи стають дедалі невід'ємнішим компонентом управління. Пом'якшувальні заходи (наприклад, альгіциди) функціонують як «пластирне» рішення, що скорочує час, необхідний для досягнення цільових показників щодо зменшення вмісту поживних речовин. Ці результати [1] показують, що H_2O_2 та CuSO_4 є порівнянними альгіцидними обробками за їхніми фікологічними результатами. Кожен з них ефективно пригнічує ціанобактерії, але має негативний вплив на нецільо-

вий фітопланктон (наприклад, міксотрофи та деякі діатомові водорості). Порівнянні результати обох альгіцидів свідчать на користь перекису водню, оскільки він є екологічно чистою альтернативою сульфату міді. Однак, перекис водню як «селективний» ціанобактеріальний агент залишається дискусійним, оскільки продемонстровано непередбачувані наслідки для інших фікологічних відділів. Метою управління ціанобактеріями є зниження ризиків, пов'язаних з ціанобактеріями, уникаючи при цьому побічного впливу на нецільові організми. Зміна концентрацій альгіцидів для створення несприятливих умов для ціанобактерій при збереженні еукаріотичного фітопланктону може бути складною через подібну чутливість, про яку повідомляється серед фікологічних відділів. Однак вчені та власники озер повинні враховувати, чи переважає шкідливий вплив токсигенних ціанобактерій потенційний негативний вплив альгіцидних обробок.

Література

1. Allaf, M. M., Erratt, K. J., & Peerhossaini, H. (2023). Comparative assessment of algaecide performance on freshwater phytoplankton: Understanding differential sensitivities to frame cyanobacteria management. *Water Research*, 234, 119811. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119811>
2. Brooks, B. W., Lazorchak, J. M., Howard, M. D., Johnson, M. V. V., Morton, S. L., Perkins, D. A., Reavie, E. D., Scott, G. I., Smith, S. A., & Steevens, J. A. (2016). Are harmful algal blooms becoming the greatest inland water quality threat to public health and aquatic ecosystems? *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(1), 6–13. <https://doi.org/10.1002/etc.3220>
3. Burford, M. A., Carey, C. C., Hamilton, D. P., Huisman, J., Paerl, H. W., Wood, S. A., & Wulff, A. (2020). Perspective: Advancing the research agenda for improving understanding of

cyanobacteria in a future of global change. *Harmful Algae*, 91, 101601. <https://doi.org/10.1002/etc.3220>

4. Erratt, K. J., Creed, I. F., & Trick, C. G. (2022). Harmonizing science and management options to reduce risks of cyanobacteria. *Harmful Algae*, 116, 102264. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2022.102264>

5. Huisman, J., Codd, G. A., Paerl, H. W., Ibelings, B. W., Verspagen, J. M. H., & Visser, P. M. (2018). Cyanobacterial blooms. *Nature Reviews Microbiology*, 16, 471–483. <https://doi.org/10.1038/s41579-018-0040-1>

6. Paerl, H. W., Fulton, R. S., Moisander, P. H., & Dyble, J. (2001). Harmful freshwater algal blooms, with an emphasis on cyanobacteria. *TheScientificWorldJournal*, 1, 76–113. <https://doi.org/10.1100/tsw.2001.16>

7. Guignet, D., Heberling, M. T., Papenfus, M., & Griot, O. (2022). Property values, water quality, and benefit transfer: A nationwide meta-analysis. *Land Economics*, 98(2), 191–218. <https://doi.org/10.3368/le.98.2.050120-0062R1>

8. Nicholls, S., & Crompton, J. (2018). A comprehensive review of the evidence of the impact of surface water quality on property values. *Sustainability*, 10(2), 500. <https://doi.org/10.3390/su10020500>

9. Taipale, S., Strandberg, U., Peltomaa, E., Galloway, A. W., Ojala, A., & Brett, M. T. (2013). Fatty acid composition as biomarkers of freshwater microalgae: Analysis of 37 strains of microalgae in 22 genera and in seven classes. *Aquatic Microbial Ecology*, 71(2), 165–178. <https://doi.org/10.3354/ame01671>

10. Taipale, S. J., Vuorio, K., Strandberg, U., Kahilainen, K. K., Järvinen, M., Hiltunen, M., Peltomaa, E., & Kankaala, P. (2016). Lake eutrophication and brownification downgrade availability and transfer of essential fatty acids for human consumption. *Environment International*, 96, 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.08.018>

11. Carmichael, W. W. (2001). Health effects of toxin-producing cyanobacteria: “The CyanoHABs”. *Human and Ecological Risk Assessment*, 7(5), 1393–1407. <https://doi.org/10.1080/20018091095087>
12. Codd, G. A., Morrison, L. F., & Metcalf, J. S. (2005). Cyanobacterial toxins: Risk management for health protection. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 203(3), 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2004.02.016>
13. Carey, C. C., Ibelings, B. W., Hoffmann, E. P., Hamilton, D. P., & Brookes, J. D. (2012). Ecophysiological adaptations that favour freshwater cyanobacteria in a changing climate. *Water Research*, 46(5), 1394–1407. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.016>
14. Lüring, M., & Mucci, M. (2020). Mitigating eutrophication nuisance: In-lake measures are becoming inevitable in eutrophic waters in the Netherlands. *Hydrobiologia*, 847(21), 4447–4467. <https://doi.org/10.1007/s10750-020-04297-9>
15. Barrington, D. J., Reichwaldt, E. S., & Ghadouani, A. (2013). The use of hydrogen peroxide to remove cyanobacteria and microcystins from waste stabilization ponds and hypereutrophic systems. *Ecological Engineering*, 50, 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.04.024>
16. Bauzá, L., Aguilera, A., Echenique, R., Andrinolo, D., & Giannuzzi, L. (2014). Application of hydrogen peroxide to the control of eutrophic lake systems in laboratory assays. *Toxins*, 6(9), 2657–2675. <https://doi.org/10.3390/toxins6092657>
17. Crafton, E., Glowczewski, J., Cutright, T., & Ott, D. (2021). Benchscale assessment of three copper-based algaecide products for cyanobacteria management in source water. *SN Applied Sciences*, 3(3), Article 1–11. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04419-5>
18. Matthijs, H. C., Jančula, D., Visser, P. M., & Maršálek, B. (2016). Existing and emerging cyanocidal compounds: New

perspectives for cyanobacterial bloom mitigation. *Aquatic Ecology*, 50(3), 443–460. <https://doi.org/10.1007/s10452-016-9577-0>

19. Sandrini, G., Piel, T., Xu, T., White, E., Qin, H., Slot, P. C., Huisman, J., & Visser, P. M. (2020). Sensitivity to hydrogen peroxide of the bloom-forming cyanobacterium *Microcystis* PCC 7806 depends on nutrient availability. *Harmful Algae*, 99, 101916. <https://doi.org/10.1016/j.hal.2020.101916>

20. Wan, J., Chu, W., Kok, Y., & Cheong, K. (2018). Assessing the toxicity of copper oxide nanoparticles and copper sulfate in a tropical *Chlorella*. *Journal of Applied Phycology*, 30, 3153–3165. <https://doi.org/10.1007/s10811-018-1408-3>

21. Zhang, H., Zong, R., He, H., & Huang, T. (2022). Effects of hydrogen peroxide on *Scenedesmus obliquus*: Cell growth, antioxidant enzyme activity and intracellular protein fingerprinting. *Chemosphere*, 287(Part 2), 132185. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132185>

22. Heatley, J. E., Schwartzman, A. L., & Rodgers, J. H. (2002). Algicidal effectiveness of Clearigate, Cutrine-Plus, and copper sulfate and margins of safety associated with their use. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 27, 19–27. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-1135-1>

23. Jančula, D., & Maršálek, B. (2011). Critical review of actually available chemical compounds for prevention and management of cyanobacterial blooms. *Chemosphere*, 85(9), 1415–1422. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.08.036>

24. Pandey, P. K., Singh, C. B., & Singh, S. P. (1992). Cu uptake in a cyanobacterium: Fate of selected photochemical reactions. *Current Microbiology*, 24, 35–39. <https://doi.org/10.1007/BF01570097>

25. Garc, L., Rico, M., Victoria, L., & Costas, E. (2004). Occurrence of copper resistant mutants in the toxic cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*: Characterisation and future implications

in the use of copper sulphate as algaecide. *Water Research*, 38, 2207–2213. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.036>

26. Leal, P. R., Moschini-Carlos, V., López Doval, J. C., Cintra, J. P., Yamamoto, J. K., Bitencourt, M. D., Santos, R. F., Abreu, G. C., & Pompêo, M. L. M. (2018). Impact of copper sulfate application at an urban Brazilian reservoir: A geostatistical and ecotoxicological approach. *Science of the Total Environment*, 618, 621–634. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.095>

27. Falconer, I. R. (2001). Toxic cyanobacterial bloom problems in Australian waters: Risks and impacts on human health. *Phycologia*, 40(3), 228–233. <https://doi.org/10.2216/i0031-8884-40-3-228.1>

28. Zamyadi, A., Greenstein, K. E., Glover, C. M., Adams, C., Rosenfeldt, E., & Wert, E. C. (2020). Impact of hydrogen peroxide and copper sulfate on the delayed release of microcystin. *Water*, 12(4), 1105. <https://doi.org/10.3390/w12041105>

29. Drábková, M., Admiraal, W., & Maršálek, B. (2007). Combined exposure to hydrogen peroxide and light-selective effects on cyanobacteria, green algae, and diatoms. *Environmental Science & Technology*, 41(1), 309–314. <https://doi.org/10.1021/es060746i>

30. Papadimitriou, T., Katsiapi, M., Stefanidou, N., & Paxinou, A. (2022). Differential effect of hydrogen peroxide on toxic cyanobacteria of hypertrophic Mediterranean waterbodies. *Sustainability*, 14, 123. <https://doi.org/10.3390/su14010123>

31. Piel, T., Sandrini, G., White, E., Xu, T., Schuurmans, J. M., Huisman, J., & Visser, P. M. (2020). Suppressing cyanobacteria with hydrogen peroxide is more effective at high light intensities. *Toxins*, 12(1), 18. <https://doi.org/10.3390/toxins12010018>

32. Samuilov, V. D., Timofeev, K. N., Sinitsyn, S. V., & Bezryadnov, D. V. (2004). H₂O₂-induced inhibition of photosynthetic O₂ evolution by *Anabaena variabilis* cells.

Biochemistry, 69(8), 926–933. <https://doi.org/10.1023/B:BIRY.0000040227.66714.19>

33. Calomeni, A., Rodgers, J. H., Jr., & Kinley, C. M. (2014). Responses of *Planktothrix agardhii* and *Pseudokirchneriella subcapitata* to copper sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and a chelated copper compound (Cutrine®-Ultra). *Water, Air, & Soil Pollution*, 225, 2231. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2231-3>

34. Lusty, M. W., & Gobler, C. J. (2020). The efficacy of hydrogen peroxide in mitigating cyanobacterial blooms and altering microbial communities across four lakes in NY, USA. *Toxins*, 12(7), 428. <https://doi.org/10.3390/toxins12070428>

35. Xu, H., Brookes, J., Hobson, P., & Pei, H. (2019). Impact of copper sulphate, potassium permanganate, and hydrogen peroxide on *Pseudanabaena galeata* cell integrity, release and degradation of 2-methylisoborneol. *Water Research*, 157, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.082>

36. Sommer, U., Gliwicz, Z. M., Lampert, W., & Duncan, A. (1986). The PEG-model of seasonal succession of planktonic events in fresh waters. *Archiv für Hydrobiologie*, 106(4), 433–471.

37. Reynolds, C. S. (1989). Physical determinants of phytoplankton succession. In U. Sommer (Ed.), *Plankton ecology* (pp. 9–56). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74890-5_2

38. Haig, H. A., Chegoonian, A. M., Davies, J. M., Bateson, D., & Leavitt, P. R. (2022). Marked blue discoloration of late winter ice and water due to autumn blooms of cyanobacteria. *Lake and Reservoir Management*, 38(1), 1–15. <https://doi.org/10.1080/10402381.2021.1992544>

39. LeBlanc, S., Pick, F. R., & Hamilton, P. B. (2008). Fall cyanobacterial blooms in oligotrophic-to-mesotrophic temperate lakes and the role of climate change. *Verhandlungen der Internationalen Vereinigung für Theoretische und Angewandte*

Limnologie, 30(1), 90–94. <https://doi.org/10.1080/03680770.2008.11902091>

40. Winter, J. G., DeSellas, A. M., Fletcher, R., Heintsch, L., Morley, A., Nakamoto, L., & Utsumi, K. (2011). Algal blooms in Ontario, Canada: Increases in reports since 1994. *Lake and Reservoir Management*, 27(2), 107–114. <https://doi.org/10.1080/07438141.2011.557765>

41. gy, 42(23), 8916–8921. <https://doi.org/10.1021/es801717y>

42. Neilson, J. A., & Durnford, D. G. (2010). Structural and functional diversification of the light-harvesting complexes in photosynthetic eukaryotes. *Photosynthesis Research*, 106(1), 57–71. <https://doi.org/10.1007/s11120-010-9576-2>

43. Mehdizadeh Allaf, M., & Peerhossaini, H. (2022). Cyanobacteria: Model microorganisms and beyond. *Microorganisms*, 10(4), 696. <https://doi.org/10.3390/microorganisms10040696>

44. Bernroither, M., Zamocky, M., Furtmüller, P. G., & Obinger, C. (2009). Occurrence, phylogeny, structure, and function of catalases and peroxidases in cyanobacteria. *Journal of Experimental Botany*, 60(2), 423–440. <https://doi.org/10.1093/jxb/ern309>

45. Latifi, A., Ruiz, M., & Zhang, C. C. (2009). Oxidative stress in cyanobacteria. *FEMS Microbiology Reviews*, 33(2), 258–278. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2008.00134.x>

46. Passardi, F., Zamocky, M., Favet, J., Jakopitsch, C., Penel, C., Obinger, C., & Dunand, C. (2007). Phylogenetic distribution of catalase-peroxidases: Are there patches of order in chaos? *Gene*, 397, 101–113. <https://doi.org/10.1016/j.gene.2007.04.016>

47. Domozych, D. S., Ciancia, M., Fangel, J. U., Mikkelsen, M. D., Ulvskov, P., & Willats, W. G. (2012). The cell walls of green algae: A journey through evolution and diversity. *Frontiers in Plant Science*, 3, 82. <https://doi.org/10.3389/fpls.2012.00082>

48. Pančić, M., Torres, R. R., Almeda, R., & Kiørboe, T. (2019). Silicified cell walls as a defensive trait in diatoms. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 286(1901), 20190184. <https://doi.org/10.1098/rspb.2019.0184>
49. Hoiczyk, E., & Hansel, A. (2000). Cyanobacterial cell walls: News from an unusual prokaryotic envelope. *Journal of Bacteriology*, 182(5), 1191–1199. <https://doi.org/10.1128/JB.182.5.1191-1199.2000>
50. Clifford, D. P., & Repine, J. E. (1982). Hydrogen peroxide mediated killing of bacteria. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 49(3), 143–149. <https://doi.org/10.1007/BF00231175>
51. Mikula, P., Zezulka, S., Jancula, D., & Marsalek, B. (2012). Metabolic activity and membrane integrity changes in *Microcystis aeruginosa* – New findings on hydrogen peroxide toxicity in cyanobacteria. *European Journal of Phycology*, 47(3), 195–206. <https://doi.org/10.1080/09670262.2012.687144>
52. Fan, J., Ho, L., Hobson, P., & Brookes, J. (2013). Evaluating the effectiveness of copper sulphate, chlorine, potassium permanganate, hydrogen peroxide and ozone on cyanobacterial cell integrity. *Water Research*, 47(14), 5153–5164. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.057>
53. Brett, S. J., Perasso, R., & Wetherbee, R. (1994). Structure and development of the cryptomonad periplast: A review. In D. J. Patterson & J. Larsen (Eds.), *Protistan cell surface* (pp. 106–122). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-7091-9378-5_6
54. Kristiansen, J., & Škaloud, P. (2017). Chrysophyta. In J. M. Archibald, A. G. B. Simpson, & C. H. Slamovits (Eds.), *Handbook of the Protists* (2nd ed., pp. 331–366). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28149-0_43
55. Wang, H., Ebenezer, V., & Ki, J. (2018). Photosynthetic and biochemical responses of the freshwater green algae *Closterium ehrenbergii* Meneghini (Conjugatophyceae) exposed

to the metal coppers and its implication for toxicity testing. *Journal of Microbiology*, 56(6), 426–434. <https://doi.org/10.1007/s12275-018-8081-8>

56. Matthijs, H. C. P., Visser, P. M., Reeze, B., Meeuse, J., Slot, P. C., & Wijn, G. (2012). Selective suppression of harmful cyanobacteria in an entire lake with hydrogen peroxide. *Water Research*, 46, 1460–1472. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.016>

57. Weenink, E. F., Kraak, M. H., van Teulingen, C., Kuijt, S., van Herk, M. J., Sigon, C. A. M., Piel, T., Sandrini, G., Leon-Grooters, M., de Batt, M. L., Huisman, J., & Visser, P. M. (2022). Sensitivity of phytoplankton, zooplankton and macroinvertebrates to hydrogen peroxide treatments of cyanobacterial blooms. *Water Research*, 225, 119169. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119169>

58. Falkowski, P. G., Katz, M. E., Knoll, A. H., Quigg, A., Raven, J. A., Schofield, O., & Taylor, F. J. R. (2004). The evolution of modern eukaryotic phytoplankton. *Science*, 305(5682), 354–360. <https://doi.org/10.1126/science.1095964>

59. Weenink, E. F., Luimstra, V. M., Schuurmans, J. M., Van Herk, M. J., Visser, P. M., & Matthijs, H. C. (2015). Combatting cyanobacteria with hydrogen peroxide: A laboratory study on the consequences for phytoplankton community and diversity. *Frontiers in Microbiology*, 6, 714. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00714>

60. Drábková, M., Matthijs, H. C. P., Admiraal, W., & Maršálek, B. (2007). Selective effects of H₂O₂ on cyanobacterial photosynthesis. *Photosynthetica*, 45(3), 363–369. <https://doi.org/10.1007/s11099-007-0062-9>

61. Huo, X., Chang, D. W., Tseng, J.-H., Burch, M. D., & Lin, T. F. (2015). Exposure of *Microcystis aeruginosa* to hydrogen peroxide under light: Kinetic modeling of cell rupture and simultaneous microcystin degradation. *Environmental*

Science & Technology, 49, 5502–5510. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00170>

62. Herk, M. J., Sigon, C. A., Visser, P. M., & Huisman, J. (2021). Interspecific protection against oxidative stress: Green algae protect harmful cyanobacteria against hydrogen peroxide. *Environmental Microbiology*, 23(5), 2404–2419. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.15429>

63. Elliott, J. A. (2012). Is the future blue-green? A review of the current model predictions of how climate change could affect pelagic freshwater cyanobacteria. *Water Research*, 46(5), 1364–1371. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.018>

УЗАГАЛЬНЕННЯ

Шкідливе цвітіння ціанобактерій (СуапоНАВs) зросло в усьому світі, а ціанотоксини, пов'язані з деякими видами СуапоНАВs, становлять серйозну загрозу для здоров'я тварин і людей. СуапоНАВs чутливі до швидкості надходження як азоту, так і фосфору, але чутливість може відрізнятися залежно від виду (наприклад, між діазотрофними та недіазотрофними видами) та низки фізико-географічних та екологічних факторів. Тому сталий підхід до управління СуапоНАВs полягає в обмеженні надходження азоту та фосфору з водозбірних басейнів до приймаючих вод. Альтернативні підходи до очищення всередині озера мають підвищені ризики та великі капітальні та експлуатаційні витрати. Необхідність управління навантаженням поживними речовинами у водозбірних басейнах посилиться зі зміною клімату через очікуване збільшення швидкості ремінералізації поживних речовин, зміну гідрологічних режимів та збільшення температури води в озері та стратифікації щільності. Багато видів СуапоНАВs мають фізіологічні особливості, які дозволяють їм отримувати вигоду від наслідків зміни клімату, включаючи позитивну плавучість або контроль плавучості, високі показники реплікації за підвищеної температури води та стратегії поглинання поживних речовин, адаптовані до переривчастості постачання поживних речовин з більшою гідрологічною мінливістю, яка очікується в майбутньому. Більшу увагу необхідно зосередити на неточкових джерелах поживних речовин, включаючи контроль джерел, зокрема підтримку азоту та фосфору в сільськогосподарських ґрунтах на рівні або нижче агроно-

мічного оптимального рівня, а також посилення природних процесів ослаблення у воді та шляхах транспорту розчинених речовин. В епоху антропогенно зумовлених змін навколишнього середовища, що виникають внаслідок зростання населення, зміни клімату та інтенсифікації сільського господарства необхідно активізувати зусилля щодо досягнення ефективного управління водозбірними басейнами та запобігання впливу СуапоНАВс на здоров'я людини.

Дана книга призначена для часткових відповідей на ці глобальні виклики. Зважаючи на величезне розмаїття даних літератури, автори зосередилися лише на найбільш актуальних аспектах цієї проблеми.

У розділі 1 представлено оцінку важливості азоту (N) відносно фосфору (P) у поясненні загального біооб'єму ціанобактерій, біооб'єму специфічних таксонів ціанобактерій та поширеності ціанотоксинів. Досліджено 102 північнонімецькі озера, використовуючи методи для розділення впливу спільної варіації концентрації N та P від впливу диференціальної варіації N проти P. Хоча позитивний зв'язок між загальним біооб'ємом ціанобактерій та концентрацією P зникав при високих концентраціях P, біооб'єм ціанобактерій постійно збільшувався з концентрацією N, що вказує на потенційне обмеження N в озерах, високо збагачених P. Біооб'єми всіх таксонів ціанобактерій були вищими в озерах з вищими за середні спільними концентраціями NP, хоча відносні біооб'єми деяких *Nostocales* були вищими в менш збагачених озерах. Було виявлено, що таксони мають різну реакцію на диференціальну концентрацію N проти P. Відмінності між таксонами не узгоджувалися з гіпотезою про те, що умови низького вмісту N порівняно з P будуть сприятливі для N_2 -фіксуючих таксонів *Nostocales*. Зокрема, *Aphanizomenon gracile* та субтропічний інвазивний вид *Cylindrospermopsis raciborskii* часто досягали своїх найви-

щих біооб'ємів в озерах з високою концентрацією азоту відносно фосфору. Концентрації всіх груп ціанотоксинів збільшувалися зі збільшенням ТР (загального фосфору) та ТН (загального азоту), що узгоджувалося з біооб'ємами їхніх ймовірних продуцентів. Встановлено сильну кореляцію концентрації мікроцистину з біооб'ємом *Planktothrix agardhii*. Водночас концентрації анатоксину, циліндроспермонсину та паралітичної отрути молюсків не були сильно пов'язані з жодним окремим таксоном. Розгляд потенційного впливу змін у завантаженні поживними речовинами на структуру спільноти фітопланктону свідчить, що ціанобактерії не слід розглядати як єдину групу. Це має особливе значення з точки зору наявності ціанотоксинів.

У розділі 2 розглянуто докази та відповідні публікації щодо відповідей на запитання, в яких типах водойм зміна клімату може посилити цвітіння ціанобактерій; чи вимагає контроль цвітіння та концентрації токсинів збалансованого підходу до зниження не лише концентрації фосфору (P), але й азоту (N); як трофічні та кліматичні зміни впливають на ризики для здоров'я, спричинені токсичними ціанобактеріями. Запропоновано наступне для подальшого обговорення: (1) Зміна клімату, ймовірно, сприятиме цвітінню в деяких водоймах — не в тих, де низька концентрація P або N суворо обмежує біомасу, і більше в мілководних, ніж у стратифікованих водоймах. Зокрема, в останніх це може працювати в обидва боки — роблячи умови для поширення ціанобактерій більш сприятливими або менш сприятливими. (2) Хоча викиди N у навколишнє середовище необхідно зменшити з низки причин, контроль цвітіння, безумовно, може бути успішним шляхом зменшення лише P, за умови, що концентрації P можна знизити до рівнів, достатньо низьких для суворого обмеження біомаси. Не співвідношення N:P, а абсолютна концентрація лімітуючої

поживної речовини визначає максимально можливу біомасу фітопланктону, а отже, і ціанобактерій. Абсолютні концентрації *N* або *P* показують, яка з двох поживних речовин наразі обмежує біомасу. *N* може бути поживною речовиною вибору для зменшення, якщо досягнення достатньо низьких концентрацій має шанси на успіх. (3) Там, де трофічні та кліматичні зміни спричиняють триваліше, сильніше та частіше цвітіння, вони збільшують ризики впливу, а ризики для здоров'я залежать від того, на скільки концентрації перевищують поточні значення ціанотоксинів, рекомендовані ВООЗ, для відповідної ситуації впливу. Там, де трофічні зміни зменшують біомасу фітопланктону в епілімніоні, тим самим збільшуючи прозорість, видовий склад ціанобактерій може зміститися в бік тих, що мешкають на бентосних поверхнях або в металімніоні, змінюючи ризики впливу. Зроблено висновок, що вивчення того, як зміни навколишнього середовища впливають на генотипний склад популяцій ціанобактерій, є відносно новою галуззю досліджень. Вона є перспективною для розуміння біологічної функції широкого спектру метаболітів, що містяться в ціанобактеріях, з яких лише невелика частина є токсичною для людини. Загалом, управління потребує оцінки кожного окремого випадку, зосереджуючись на впливі змін навколишнього середовища на відповідну водойму, а не на узагальненнях.

У розділі 3 аналізується вплив евтрофікації та клімату на шкідливі водорості і підкреслюються деякі складні ефекти та взаємодії шкідливих та нешкідливих таксонів. У майбутньому океані нешкідливі діатомові водорості можуть зазнавати непропорційного стресу, а міксотрофи – переваги через зміну стехіометрії та форм поживних речовин, температури, стратифікації та рН. Визначено необхідним подальше вивчення фізіології, біогеохімії та

трофодинаміки ціанобактерій та мінливості шкідливих та нешкідливих таксонів в невизначеному майбутньому, зумовленому антропогенною діяльністю.

У розділі 4 зазначається, що за останні п'ятдесят років з різних джерел було зареєстровано понад дві тисячі вторинних метаболітів ціанобактерій. Комплексна, загальнодоступна база даних з детальним описом цих вторинних метаболітів сприятиме дослідженню їхньої появи, функцій та токсикологічних ризиків. Щоб задовольнити цю потребу, створили СуаноMetDB – ретельно підготовлену, плоскофайлову, відкрито доступну базу даних вторинних метаболітів ціанобактерій, зібрану з 850 рецензованих статей, опублікованих між 1967 і 2020 роками. СуаноMetDB містить 2010 метаболітів ціанобактерій та 99 структурно споріднених сполук. Це майже вдвічі збільшило кількість записів з повними метаданими літератури та інформацією про структурний склад порівняно з раніше доступними базами даних з відкритим доступом. Набір даних містить мікроцистини, ціанопептоліни, інші депсипептиди, анабаенонептини, мікрогініни, аеругінозини, цикламіді, криптофіціни, сакситоксини, спумігіні, мікрівіридини та анатоксини серед інших класів метаболітів. Комплексна база даних, присвячена вторинним метаболітам ціанобактерій, сприяє: (1) виявленню та дереплікації відомих ціанобактеріальних токсинів та вторинних метаболітів; (2) ідентифікації нових природних продуктів з ціанобактерій; (3) дослідженню біосинтезу вторинних метаболітів ціанобактерій, включаючи пошук субструктур; та (4) дослідженню їхньої чисельності, стійкості та токсичності в природному середовищі.

Альгіциди зазвичай використовуються як пом'якшувальний засіб для боротьби з ціанобактеріями. У попередніх дослідженнях альгіцидів бракувало фікологіч-

ного різноманіття та оцінки побічного впливу обробки на спільноти фітопланктону для встановлення оптимального дозування та порогів толерантності. У розділі 5 представлено рекомендації для управління ціанобактеріями. Досліджено вплив двох поширених альгіцидів, сульфату міді (CuSO_4) та перекису водню (H_2O_2), на чотири основні фікологічні відділи (хлорофіти, ціанобактерії, діатомові водорості та міксотрофи). Усі фікологічні відділи виявили більшу чутливість до сульфату міді, крім хлорофітів. Міксотрофи та ціанобактерії продемонстрували найвищу чутливість до обох альгіцидів, причому найвища та найнижча чутливість спостерігалися у наступних видів: міксотрофи, ціанобактерії, діатомові водорості та хлорофіти. Отримані результати свідчать про те, що H_2O_2 є порівнянною альтернативою CuSO_4 для контролю ціанобактерій. Однак деякі еукаріотичні види (міксотрофи та діатомові водорості) мали чутливість ціанобактерій. Це спростовує припущення, що H_2O_2 є селективним ціаноцидом. Таким чином, оптимізація обробки альгіцидами для інактивації ціанобактерій та мінімізації потенційного негативного впливу на інших фікологічних представників є недосяжною. Очевидний компроміс між ефективним управлінням ціанобактеріями та збереженням нецільових фікологічних відділів має бути першочерговим питанням управління озерами.

Наприкінці слід визнати за доцільне навести висновок із статті, на яку автори посилаються у передмові до цієї книги, а саме «Ціанобактерії та ціанотоксини: міф чи реальність?»

Проблема ціанобактерій і ціанотоксинів, зважаючи на глобальність евтрофікації поверхневих водоем, є суворую реальністю, про що свідчать усебічні дослідження різних її аспектів за кордоном. Для України ця проблема залишатиметься міфом доти, доки не буде вжито відпо-

відних заходів, а саме: моніторинг вмісту ціанобактерій у воді поверхневих водойм; впровадження стандартизованих методик визначення ціанотоксинів у воді та їх ідентифікація в евтрофованих поверхневих водоймах під час цвітіння; вивчення впливу ціанотоксинів на біоту різних рівнів організації; розроблення моделей ризику для здоров'я населення рекреаційних вод під час інтенсивного розмноження ціанобактерій і питних вод після очищення та знезараження води поверхневих питних водозаборів.

ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ

Ціанобактерії — тип бактерій, що отримують необхідну енергію через фотосинтез.

Ціанотоксини — високотоксичні хімічні сполуки, які природним шляхом виробляються ціанобактеріями (синьо-зеленими водоростями). Вони масово виділяються у воду під час «цвітіння» водойм, створюючи серйозну загрозу для людей, тварин та екосистем.

Евтрофність (або трофність) — ступінь насиченості екосистеми (переважно водойми) поживними речовинами, насамперед сполуками азоту та фосфору. Цей показник визначає рівень біологічної продуктивності середовища. Залежно від рівня трофності, водойми поділяють на три основні категорії:

Оліготрофні: бідні на поживні речовини, вода дуже прозора, риби мало, рослинність майже відсутня.

Мезотрофні: помірний рівень поживних речовин (перехідний стан).

Евтрофні: високий рівень поживних речовин, вода каламутна, рясна рослинність, інтенсивний розвиток фітопланктону.

Евтрофікація. Якщо евтрофність зростає стрімко (через злив добрив з полів, стічні води чи промислові відходи), виникає процес евтрофікації. Це призводить до «цвітіння» води, масового розмноження ціанобактерій, виснаження кисню та подальшої деградації екосистеми

Таксон — класифікаційна одиниця в біологічній систематиці (елемент таксономії). Це група організмів, пов'язаних

спільними ознаками, яким присвоєно певний ранг (вид, рід, родина, клас, тип тощо).

Фітопланктон — це сукупність мікроскопічних, вільно плаваючих у товщі води рослинних організмів (переважно одноклітинних водоростей та ціанобактерій). Як “легені океану”, вони виробляють понад половину кисню на Землі та слугують фундаментальною основою харчового ланцюга для більшості водних мешканців.

Поліміктичні озера — водойми, у яких вода постійно та вільно перемішується від поверхні до дна кілька разів на рік (або навіть щодня). Це означає, що в них не утворюється стійка температурна шаруватість.

Діміктичні озера — прісноводні водойми в помірних регіонах, які повністю циркулюють зверху вниз двічі на рік. Ця дворічна циркуляція, зумовлена тим, що вода має найвищу щільність при 4 °C, розподіляє кисень і життєво важливі поживні речовини по всій товщі води, підтримуючи водне життя).

Біоб’єм — об’єм клітин в одиниці кількості води (зазвичай вказують у кубічних міліметрах на літр). Сурогат біомаси, що використовується в екологічних дослідженнях безхребетних (зазвичай вказують у кубічних міліметрах)

Оліготрофікація — процес поступового зниження кількості поживних речовин (мінералів та біогенних елементів, таких як азот і фосфор) в екосистемі, воді чи ґрунті. Це явище робить середовище менш біологічно продуктивним, але більш прозорим і чистим. Цей процес є протилежним до евтрофікації і може відбуватися як природним шляхом, так і через діяльність людини.

Азотфіксація — природний процес зв’язування атмосферного азоту в сполуки, які можуть засвоювати рослини (наприклад, аміак). Він забезпечується спеціальними бакте-

ріями (діазотрофами), що живуть у ґрунті або в симбіозі з корінням, наприклад, бульбочковими бактеріями.

Гетероцисти — спеціалізовані безбарвні клітини, які формуються деякими нитчастими ціанобактеріями для фіксації атмосферного азоту.

Лімнологія (озерознавство) — наука про поверхневі водойми суходолу з уповільненим водообміном — озера, ставки, водосховища. Розділ гідрології. Лімнологія використовує методи гідрології, метеорології, гідробіології, гідрохімії, гідрофізики, геоморфології та інші.

Лімнологія вивчає комплекс взаємопов'язаних фізичних, хімічних та біологічних процесів, що протікають в озерах, форми, розміри, походження озерних западин, донні відклади, фізичні та хімічні властивості води, гідрологічний режим, рослинний та тваринний світ.

Еукаріотичні водорості — велика гетерогенна група фотосинтезуючих організмів, клітини яких мають чітко оформлене ядро та мембранні органели. Вони мешкають переважно у водному середовищі, є основою харчових ланцюгів і виробляють значну частку кисню на Землі.

Пелагічна зона (або пелагіаль) — екологічна зона океану або моря, яка охоплює всю товщу води від поверхні до самого дна, не торкаючись при цьому морського дна чи берега. Вона є найбільшим життєвим простором на Землі та поділяється на кілька вертикальних та горизонтальних шарів.

Бентосна зона (або бенталь) — екологічна зона, що охоплює дно водойм (морів, океанів, річок та озер), включно з поверхнею ґрунту та його товщею. Цей термін походить від грецького benthos (глибина).

Стратифікація — процес поділу на верстви, шари або рівні

Фітопланктонний статус (або трофічний статус за фітопланктоном) — комплексна оцінка екологічного стану водойми, що визначається за видовим складом, кількістю (біомасою) та інтенсивністю розвитку мікроскопічних водоростей. Він є головним індикатором чистоти води та рівня її біологічної продуктивності.

Гіполімніон — товща води в глибоких водоймах, у межах якої температура мало змінюється протягом року і не перевищує + 4 °С.

Епілімніон — верхній, прогрітий і насичений киснем шар води у глибокій водоймі.

Металімніон — проміжний шар води у глибоких озерах, водосховищах чи океанах, розташований між теплим верхнім шаром /епілімніоном/ та холодною придонною водою /гіполімніоном/

Сукцесія — послідовна, закономірна та незворотна зміна одних угруповань організмів /біоценозів/ іншими на певній ділянці території).

Сестон — дрібні організми (планктон), що мешкають у воді,

Детрит — зважені у воді неорганічні та органічні частинки.

Діазотрофи — бактерії та археї, здатні фіксувати атмосферний азот (N_2) і перетворювати його на біодоступний аміак (NH_3). Завдяки їм рослини отримують азот безпосередньо з повітря, що є ключовим для утворення білків та розвитку кореневої системи.

Асимптотичний — це математичний термін (походить від слова асимптота), який описує поведінку чогось, що наближається до певного значення, межі чи лінії, але ніколи повністю їх не досягає або не перетинає.

Бореальний клімат — холодний клімат помірних широт із чітко вираженими сезонами року.

Колімітація — стан, при якому ріст, продуктивність або виживання організму чи популяції обмежуються одночасно двома або більше різними ресурсами.

Віваніт — мінерал класу фосфатів і їх аналогів, водний фосфат заліза $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; у незміненому стані прозорий, безбарвний, на повітрі набуває забарвлення від сіро-синього до чорно-синього відтінку.

Голоміксис — процес повного перемішування води у водоймі (озері або ставку) від поверхні до дна.

Літораль — прибережна зона водойми (моря, океану, озера чи водосховища), яка періодично затоплюється водою під час припливу та осушується під час відпливу.

Стехіометрія — розділ хімії, який вивчає кількісні співвідношення мас та об'ємів між речовинами, що вступають у хімічну реакцію, та продуктами, які з неї утворюються.

Апвелінг — підйом глибинних вод у верхні шари океану.

Галотолерантні види — організми, які віддають перевагу життю в умовах низької солоності (прісні водойми або звичайні ґрунти), але здатні витримувати підвищену концентрацію солей (NaCl) у навколишньому середовищі.

Евригалінні види — організми, що здатні адаптуватись до широкого спектра солоності.

Фотична зона — освітлюваний сонцем верхній шар води водоймища.

Алелохімічні речовини — біохімічні сполуки (вторинні метаболіти), які організми (переважно рослини) виділяють у навколишнє середовище для хімічної взаємодії між собою. Вони діють як сигнали або зброя, пригнічуючи ріст конкурентів (наприклад, бур'янів) чи захищаючи від шкідників.

Дескриптор — ключове слово, структура даних або маркер, який використовується для опису, ідентифікації чи

класифікації об'єктів. Значення терміна залежить від контексту.

Фікологія (також відома як альгологія) — розділ ботаніки, що займається науковим вивченням водоростей. Він охоплює класифікацію, фізіологію, екологію та економічне значення як мікроскопічних, так і макроскопічних (морські водорості) водних організмів.

Поліфілетична група — штучне об'єднання організмів із різних еволюційних гілок (таксонів), які не мають безпосереднього спільного предка. Їх групують разом виключно через схожість зовнішніх ознак або способу життя, які виникли незалежно один від одного (явище конвергенції).

Хлорофіти (Chlorophyta, Chlorophycota, Chlorophycophyta) — таксон фотосинтезуючих еукаріотичних організмів, яким притаманні пластиди первинно симбіотичного типу та пігменти, властиві вищим рослинам(хлорофілаіb).

Наукове видання

**БАБІЄНКО Володимир Володимирович,
МОКІЄНКО Андрій Вікторович,
ГРУЗЕВСЬКИЙ Олександр Анатолійович,
ГОРОШКОВ Олег Віталійович**

ЦΙΑНОБАКТЕРІЇ ТА ЦΙΑНОТОКСИНИ

Монографія

Головний редактор
Комп'ютерна верстка

Й. О. Бурчо
О. В. Замойська

Формат 60 x 84 1/16. Ум. друк. арк. 13,83
Наклад 500 прим. Зам.

Оригінал-макет виготовлено
в редакційно-видавничій фірмі «Прес-кур'єр».
Свідоцтво про внесення видавця до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції серія ДК № 3764
від 22.04.2010 р.
(65076, м. Одеса, пл. Б. Дерев'янка, 1, оф. 717,
тел./факс (0482) 64-96-58, e-mail: pk.gazeta.odessa@gmail.com

Віддруковано з готового оригінал-макета.
Видавництво і друкарня «Астропринт»
65091, м.Одеса, вул. Разумовська, 21. Тел. 7-855-855.
www.astroprint.ua e-mail: astro_print@ukr.net
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №1373 від 28.05.2003 р.