
THEORETICAL AND PRACTICAL ISSUES OF ECOLOGY



S. S. Rudenko 
O. N. Dzenzerska

Dr. Sci. (Biol.), Professor

UDK 556.531.146

*Yuriy Fedkovich Chernivtsi National University,
L. Ukrainka str., 25, Chernivtsi, Ukraine, 58012*

CARBON, NITROGEN AND PHOSPHORUS STOICHIOMETRY OF RIVERS IN THE LIGHT OF REDFIELD RATIO

Abstract. A. Redfield entered the history of hydroecology due to the discovery of a unique stoichiometric ratio of Carbon, Nitrogen and Phosphorus – 106: 16: 1 – in the marine plankton, which it was later named after the author – the Redfield Ratio. Furthermore, A. Redfield established, that the stoichiometric ratio of Carbon, Nitrogen and Phosphorus in seawater is supported on the average level and it is 1017 : 15 : 1. On the basis of established stoichiometric ratios A. Redfield came to the conclusion that exactly Nitrogen is a limiting factor in the marine environment, because the ratio of its average statistical stoichiometric availability in seawater turned out lower than the average stoichiometric utilization of plankton. Also the merit of A. Redfield is the was established by him the carbon and nitrogen forms, which make the greatest contribution to the pool of these elements are available for plankton.

After Redfield the studies by the CNP-stoichiometry of water and plankton in marine and ocean ecosystems were carried out by a number of researchers.

However, the CNP-stoichiometry of rivers water fell out of the field of view of hydroecologists. The authors of this publication tried to fill this gap.


The purpose of the studies was to establish the peculiarities of CNP-stoichiometry of river ecosystems in comparison with marine ecosystems and it determine the contribution of different forms of carbon and nitrogen to the pool of these elements which available for plankton in river water.

The research was conducted during the summer low water period (2014) at the at monitoring stations of watershed of the three rivers of the Carpathian region within the Chernivtsi region. It is Dniester, Prut and Siret.

Water samples were taken by a bathometer at 16 sites (near 8 forest and 8 meadow floodplains) of each of the 15 monitoring stations. Under laboratory conditions, the nitrate content was determined by the nitrate meter (H-401). Carbonates and hydrogen carbonates was determined by titrimetrically method. Phosphates, ammonia and nitrites was determined by photocolometrically method.

Like Redfield, the stoichiometric availability of Carbon and Nitrogen in river water was estimated as the ratio of the molar concentrations of the corresponding elements to the molar Phosphorus concentration.

For the first time the features of CNP stoichiometry of the rivers were installed in comparison with the marine stoichiometry. The stoichiometric ratio of total carbon, nitrogen and phosphorus in

 Tel.: +38037-258-47-92. E-mail: rudenko.prof.eco@gmail.com

DOI: 10.15421/031701

ISSN 1726-1112. *Ecology and noospherology*. 2017. Vol. 28, no. 1–2

5

river water of the Carpathian region is 938C: 59N: 1P and the ratios of their stoichiometric availability to stoichiometric utilization by plankton is 8,9C : 3,7N : 1P. It was shown that stoichiometric availability of energetically favorable for the assimilation by plankton by forms of carbon and nitrogen – CO₂ и NH₄⁺ – in the rivers water is greatly reduced, and do not cover the necessary level of stoichiometric utilization of these elements by plankton. It is proved that the greatest contribution in the river water to the pool of stoichiometric available of carbon and nitrogen contributes HCO₃⁻, а азота – NO₃⁻ in accordance. It was found that the main limiting factor of growth of and development of plankton in rivers of the Carpathian region appears phosphorus whose balanced share in CNP ratio is an order of magnitude lower than that it need for the utilization by plankton.

Key words: Redfield Ratio, river stoichiometry, stoichiometric accessibility of elements, stoichiometric utilization of elements by plankton, CNP-stoichiometry, Nitrogen, Carbon, Phosphorus, nitrates, nitrites, ammonia, carbonates, bicarbonates, phosphates, Carpathian region, Dniester, Prut, Siret.

УДК 556.531.146

С. С. Руденко

д-р біол. наук, проф.

О. М. Дзензерська

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Лесі Українки, 25, м. Чернівці, Україна, 58012,
тел.: +38037-258-47-92, e-mail: rudenko.prof.eco@gmail.com*

РІЧКОВА СТЕХІОМЕТРІЯ КАРБОНУ, НІТРОГЕНУ І ФОСФОРУ В СВІТЛІ СПІВВІДНОШЕННЯ РЕДФІЛДА

Анотація. Вперше встановлено особливості річкової CNP-стехіометрії в порівнянні з раніше вивченою морською. Стехіометричне співвідношення сумарного карбону, нітрогену і фосфору в річковій воді Карпатського регіону становить 938C: 59N: 1P, а співвідношення їх стехіометричної доступності до стехіометричної утилізації планктоном перебуває на рівні 8,9C: 3,7N: 1P. Показано, що стехіометрична доступність енергетично вигідних для асиміляції планктоном форм карбону і нітрогену – CO₂ і NH₄⁺ – у річковій воді знижена настільки, що не покриває необхідного рівня стехіометричної утилізації цих елементів планктоном. Доведено, що найбільший внесок в пул стехіометрично доступного карбону в річковій воді вносить HCO₃⁻, а нітрогену – NO₃⁻. Встановлено, що головним лімітуючим фактором росту і розвитку планктону в річковій воді Карпатського регіону виступає фосфор.

Ключові слова: співвідношення РеДФілда, річкова стехіометрія, стехіометрична доступність елементів, стехіометрична утилізація елементів планктоном, CNP-стехіометрія, карбон, нітроген, фосфор, нітрати, нітрити, амоній, карбонати, гідрокарбонати, фосфати, Карпатський регіон, Дністер, Прут, Сірет.

УДК 556.531.146

С. С. Руденко

д-р биол. наук, проф.

О. Н. Дзензерская

*Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича
ул. Л. Украинки, 25, г. Черновцы, Украина, 58012,
тел.: +38037-258-47-92, e-mail: rudenko.prof.eco@gmail.com*

РЕЧНАЯ СТЕХИОМЕТРИЯ УГЛЕРОДА, АЗОТА И ФОСФОРА В СВЕТЕ СООТНОШЕНИЯ РЕДФИЛДА

Аннотация. Впервые установлены особенности речной CNP-стехиометрии по сравнению с ранее изученной морской. Стехиометрическое соотношение суммарного углерода, азота и фосфора в речной воде Карпатского региона составляет 938C : 59N : 1P, а соотношение их стехиометрической доступности к стехиометрической утилизации планктоном пребывает на уровне 8,9C:3,7N:1P. Показано, что стехиометрическая доступность энергетически выгодных для ассимиляции планктоном форм углерода и азота – CO₂ и NH₄⁺ – в речной воде понижена настолько, что не покрывает необходимого уровня стехиометрической утилизации этих элементов планктоном. Доказано, что наибольший вклад в пул стехиометрически доступного углерода в речной воде вносит HCO₃⁻, а азота – NO₃⁻. Установлено, что

главным лимитирующим фактором роста и развития планктона в речной воде Карпатского региона выступает фосфор.

Ключевые слова: соотношение Редфилда, речная стехиометрия, стехиометрическая доступность элементов, стехиометрическая утилизация элементов планктоном, CNP-стехиометрия, азот, углерод, фосфор, нитраты, нитриты, аммоний, карбонаты, гидрокарбонаты, фосфаты, Карпатский регион, Днестр, Прут, Сирет.

ВВЕДЕНИЕ

А. Редфилд вошел в историю гидроэкологии благодаря открытию уникального стехиометрического соотношения углерода, азота и фосфора – 106:16:1 – в морском планктоне (Redfield, 1934), которое впоследствии было названо в честь автора соотношением Редфилда. Кроме того, А. Редфилд установил, что стехиометрическое соотношение углерода, азота и фосфора в морской воде поддерживается на среднестатистическом уровне 1017:15:1 (Redfield, 1963). На основании установленных стехиометрических соотношений А. Редфилд пришел к выводу, что в морской среде именно азот является лимитирующим фактором, поскольку соотношение его среднестатистической стехиометрической доступности в морской воде оказалось ниже среднестатистической стехиометрической утилизации планктоном (табл. 1) (Redfield, 1958). Заслугой А. Редфилда является также установление им форм углерода и азота, которые вносят наибольший вклад в доступный для планктона пул этих элементов.

После Редфилда исследования по CNP-стехиометрии воды и планктона морских и океанических экосистем были проведены целым рядом авторов (C : N : P stoichiometry..., 2015; Seasonal variation..., 2011; Gruber, Deutsch, 2014; Murasko, 2009; Irradiance and the elemental stoichiometry..., 2006; Letscher, Moore, 2015; Global-scale variations..., 2014; Weber, Deutsch, 2010; Distribution of dissolved organic..., 2009). Однако CNP-стехиометрия речной воды выпала из поля зрения гидроэкологов. Восполнить этот пробел и попытались авторы данной публикации.

Таблица 1

Наличие питательных элементов в средней морской воде (S = 34,7 ‰; T=2°C) и соотношения их доступности и использования планктоном (Redfield, 1963)

Элемент	Стехиометрическая доступность в «средней» морской воде		Утилизация планктоном	Соотношение стехиометрической доступности к утилизации
	мг атом/м ³	соотношение	соотношение	
Фосфор	2,3	1	1	1
Азот	34,5	15	16	0,94
Углерод	2340	1017	106	9,6

Цель наших исследований – установить особенности CNP-стехиометрии речных экосистем по сравнению с морскими и определить вклад разных форм углерода и азота в доступный для планктона пул этих элементов в речной воде.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводилось в период летней межени 2014 года на станциях мониторинга водосборных бассейнов трех рек Карпатского региона – Днестра, Прута и Сирета – в пределах Черновицкой области. Пробы воды отбирали батометром на 16 сайтах (вблизи 8 лесных и 8 луговых пойм) каждой из 15 станций мониторинга. В лабораторных условиях определяли содержание нитратов с помощью нитратомера H-401, карбонатов и гидрокарбонатов – титриметрически, фосфатов,

аммиака и нитритов – фотоколориметрически (CNP - monitoring of river..., 2015).

Подобно Редфилду стехиометрическую доступность углерода и азота в речной воде мы оценивали как соотношение молярных концентраций соответствующих элементов к молярной концентрации фосфора.

Статистический анализ осуществляли с использованием компьютерной программы Statistica 6.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты оценки содержания неорганических соединений азота, углерода и фосфора в речной воде на 15 станциях мониторинга Черновицкой области представлены в табл. 2. В целом реки исследуемого региона можно охарактеризовать как достаточно чистые. Лишь на станции мониторинга в с. Кострижевке имело место превышение ПДК хозяйственно-бытового водопользования по CO_2 (табл. 3). Кроме того, на всех станциях мониторинга зафиксировано превышение рыбохозяйственной ПДК по нитритам, однако превышения ПДК хозяйственно-бытового водопользования по этому элементу не зафиксировано. Таким образом, каких-либо аномалий по содержанию анализируемых элементов в пределах Черновицкой области не обнаружено, что дает основания считать ее достаточно репрезентативным полигоном для определения специфики стехиометрических CNP соотношений в речной воде.

Таблица 2

**Содержание соединений в пробах речной воды,
отобранных на исследуемых станциях мониторинга Черновицкой области, мг/дм³**

Станция мониторинга	NH_4^+ (n=16)	NO_2^- (n=16)	NO_3^- (n=8)	PO_4^{3-} (n=16)	CO_2 (n=16)	HCO_3^- (n=12)
Кострижевка	0,0387	0,661	11,8	0,358	7,2	281,5
Погореловка	0,0407	0,321	11,8	2,108	4,3	247,4
Рухотин	0,0409	0,503	11,3	0,387	3,6	157,2
Крещатик	0,0400	0,551	11,4	0,295	3,4	259,8
Хотинский НПП	0,0332	0,409	12,7	0,736	4,7	233,1
Бояны	0,0413	0,479	12,1	0,332	10,5	232,5
Брусница	0,0421	0,653	10,3	0,972	6,4	231,6
Лужаны	0,0419	0,127	11,0	0,246	4,5	259,8
Неполоковцы	0,0339	0,762	11,8	0,285	3,6	241,9
Черемошский НПП	0,0359	0,351	10,3	0,268	6,3	119,2
Банилов-Подгорный	0,0416	0,466	11,0	0,276	5,9	214,1
Берегомет	0,0393	0,495	17,1	0,363	4,9	211,8
Глыбокая	0,0431	3,138	12,7	1,256	9,7	230,3
Каменка	0,0674	0,541	10,9	0,251	6,7	222,2
Вижницкий НПП	0,0452	0,534	11,8	0,458	6,8	262,6

Таблица 3

**Принятые в Украине нормативы по содержанию соединений азота, фосфора и углерода
в водных объектах (Perechen predelno dopustimiyih..., 1999; Predelno dopustimiyie..., 1998)**

мг/дм ³	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	CO_2	HCO_3^-
ПДК _{хоз-быт}	2	3,3	45	3,5	20	300
ПДК _{рх}	0,5	0,08	40	не норм.	не норм.	не норм.

Подобно Редфилду концентрацию исследованных соединений мы пересчитали на интересующие нас элементы и выразили в ммоль/м³ (табл. 4), что соответствует устаревшей размерности мг атом/м³, которую использовал данный автор.

Таблица 4

**Перерасчет концентраций исследованных соединений
на молярную концентрацию элементов, ммоль/м³**

Станция мониторинга	N _{NH4⁺} (n=16)	N _{NO2⁻} (n=16)	N _{NO3⁻} (n=8)	P _{PO4³⁻} (n=16)	C _{CO2} (n=16)	C _{HCO3⁻} (n=12)
Кострижевка	2,14	14,37	190,71	3,76	162,45	4614,16
Погореловка	2,26	6,97	190,31	22,20	97,47	4055,52
Рухотин	2,27	10,93	182,44	4,08	81,23	2577,14
Крещатик	2,22	11,99	183,45	3,11	78,10	4259,22
Хотинский НПП	1,84	8,88	205,22	7,75	107,47	3820,96
Бояны	2,29	10,41	194,74	3,50	239,31	3811,70
Брусница	2,33	14,20	165,91	10,23	144,96	3796,26
Лужаны	2,32	2,77	176,80	2,59	102,47	4259,22
Неполоковцы	1,88	16,56	189,50	3,00	82,48	3966,02
Черемошский НПП	1,99	7,64	166,11	2,83	142,46	1953,69
Банилов-Подгорный	2,31	10,13	177,00	2,90	133,09	3509,23
Берегомет	2,18	10,76	276,39	3,82	111,22	3472,19
Глыбокая	2,39	68,21	204,01	13,23	219,94	3774,66
Каменка	3,74	11,77	175,19	2,64	151,21	3641,94
Вижицкий НПП	2,50	11,60	190,91	4,82	153,71	4305,52

Для определения стехиометрических соотношений элементов Редфилд использовал их модальные значения (Redfield, 1934). Однако моноmodalность параметров характерна больше для экосистем, которые находятся в более или менее стабильном состоянии. В отличие от удаленных от берега участков морей, которые исследовал Редфилд, рекам свойственна значительная изменчивость состояний и параметров, поэтому в преобладающем большинстве наших исследований мода оказалась мультимодальной (табл. 5). При этом ни одно из полученных нами распределений нельзя отнести к нормальному, поскольку асимметрия и эксцесс отклоняются от нуля. Это побудило нас построить стехиометрический анализ на медианах молярных концентраций исследованных элементов.

Таблица 5

Описательная статистика результатов исследований, ммоль/м³ (N = 15)

	Mean	Median	Mode	Min	Max	Std.Err.	Skewness	Kurtosis
N _{NH4⁺}	2,31	2,27	Mult.	1,84	3,74	0,11	2,70	9,28
N _{NO2⁻}	14,48	10,93	Mult.	2,77	68,21	3,93	3,55	13,31
N _{NO3⁻}	191,25	189,50	Mult.	165,91	276,39	6,80	2,61	8,48
P _{PO4³⁻}	6,03	3,76	Mult.	2,59	22,20	1,41	2,25	5,17
C _{CO2}	133,84	133,09	Mult.	78,10	239,31	12,40	0,96	0,52
C _{HCO3⁻}	3721,16	3811,70	4259,22	1953,69	4614,16	175,42	-1,52	2,63

В наших исследованиях мы исходили из того, что фитопланктон будет ассимилировать углерод и азот разных соединений в определенной очередности. Без сомнения, углерод CO₂ будет приоритетнее других форм углерода, так как именно в этой форме он непосредственно фиксируется в процессе фотосинтеза. В качестве источника азота прежде всего будет ассимилироваться аммонийный азот. В отличие от процесса нитратредукции ассимиляция аммония в меньшей степени зависит от энергии света и осуществляется как за счет запаса эндогенных источников, так и за счет вновь образованных продуктов фотосинтеза. В целом ряде работ доказано, что аммоний является лучшим источником азота для фитопланктона из-за его восстановленного состояния и энергетически выгодной ассимиляции (Understanding nitrate assimilation..., 2015; A soluble guanylate cyclase..., 2010; Transcriptional regulation..., 2011; Nitric oxide controls..., 2013; The mixed lineage nature..., 2010). Исходя

из вышесказанного, первый этап стехиометрического анализа мы посвятили поиску балансного соотношения углерода CO_2 и азота NH_4^+ с фосфором PO_4^{3-} .

Стехиометрическая доступность углерода CO_2 по медиане в речной воде составила 29,12, а азота NH_4^+ – 0,57 (табл. 6, 7). Следовательно, стехиометрическая доступность углерода CO_2 в 51 раз превысила стехиометрическую доступность азота NH_4^+ . Однако соотношение стехиометрической доступности к стехиометрической утилизации планктоном для обоих элементов указанных соединений оказалось ниже единицы, что свидетельствует о неспособности этих соединений покрыть потребность в них планктона. При этом соотношение стехиометрической доступности углерода CO_2 в речной воде к его стехиометрической утилизации планктоном составило 0,31, а азота NH_4^+ – 0,04.

Таблица 6

CNP-стехиометрия для углерода CO_2 и азота NH_4^+ речной воды на станциях мониторинга Черновицкой области

Станция мониторинга	Стехиометрическая доступность CNP элементов в речной воде			Соотношение стехиометрической доступности CNP элементов к их стехиометрической утилизации планктоном		
	C	N	P	C	N	P
	$\text{CO}_2/\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$	$\text{PO}_4^{3-}=1$	$(\text{CO}_2/\text{PO}_4^{3-})/106$	$(\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-})/16$	$\text{PO}_4^{3-}/1$
Кострижевка	43,20	0,57	1	0,41	0,04	1
Погореловка	4,39	0,10	1	0,04	0,01	1
Рухотин	19,91	0,56	1	0,19	0,03	1
Крещатик	25,11	0,71	1	0,24	0,04	1
Хотинский НПП	13,87	0,24	1	0,13	0,01	1
Бояны	68,37	0,65	1	0,65	0,04	1
Брусница	14,17	0,23	1	0,13	0,01	1
Лужаны	39,56	0,90	1	0,37	0,06	1
Неполоковцы	27,49	0,63	1	0,26	0,04	1
Черемошский НПП	50,34	0,70	1	0,47	0,04	1
Банилов-Подгорный	45,89	0,80	1	0,43	0,05	1
Берегомет	29,12	0,57	1	0,27	0,04	1
Глыбокая	16,62	0,18	1	0,16	0,01	1
Каменка	57,28	1,42	1	0,54	0,09	1
Вижицкий НПП	31,89	0,52	1	0,30	0,03	1

Таблица 7

Описательная статистика стехиометрического анализа для углерода CO_2 и азота NH_4^+ (N = 15)

	Mean	Median	Mode	Min	Max	Std. Err.	Skewness	Kurtosis
Стехиометрическая доступность CNP элементов								
$\text{C}_{\text{CO}_2}/\text{P}_{\text{PO}_4^{3-}}$	32,48	29,12	Mult.	4,39	68,37	4,65	0,42	-0,49
$\text{N}_{\text{NH}_4^+}/\text{P}_{\text{PO}_4^{3-}}$	0,59	0,57	0,57	0,10	1,42	0,09	0,82	1,87
Соотношение стехиометрической доступности CNP элементов к их стехиометрической утилизации планктоном								
$(\text{C}_{\text{CO}_2}/\text{P}_{\text{PO}_4^{3-}})/106$	0,31	0,27	0,13	0,04	0,65	0,04	0,44	-0,41
$(\text{N}_{\text{NH}_4^+}/\text{P}_{\text{PO}_4^{3-}})/16$	0,04	0,04	0,04	0,01	0,09	0,01	0,84	1,59

Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее доступные формы углерода и азота в речной воде должны поглощаться фитопланктоном практически полностью и что для своего роста и развития фитопланктон нуждается в других источниках этих элементов. Наши исследования показали, что такими источниками,

после исчерпания запасов CO_2 и NH_4^+ в речной воде, могут служить углерод HCO_3^- и азот NO_3^- .

Медиана молярной концентрации HCO_3^- в речной воде в 31 раз превышает медиану молярной концентрации CO_2 (табл. 7, 8, 9).

Таблица 8

CNP-стехиометрия для углерода HCO_3^- и азота NO_3^- речной воды на станциях мониторинга Черновицкой области

Станция мониторинга	Стехиометрическая доступность CNP элементов в речной воде			Соотношение стехиометрической доступности CNP элементов к их стехиометрической утилизации планктоном		
	C	N	P	C	N	P
	$C_{\text{HCO}_3^-}/P_{\text{PO}_4^{3-}}$	$N_{\text{NO}_3^-}/P_{\text{PO}_4^{3-}}$	$\text{PO}_4^{3-}=1$	$(C_{\text{HCO}_3^-}/P_{\text{PO}_4^{3-}})/106$	$(N_{\text{NO}_3^-}/P_{\text{PO}_4^{3-}})/16$	$(P_{\text{PO}_4^{3-}}/P_{\text{PO}_4^{3-}})/1$
Кострижевка	1227,17	50,72	1	11,58	3,17	1
Погореловка	182,68	8,57	1	1,72	0,54	1
Рухотин	631,65	44,72	1	5,96	2,79	1
Крещатик	1369,52	58,99	1	12,92	3,69	1
Хотинский НПП	493,03	26,48	1	4,65	1,66	1
Бояны	1089,06	55,64	1	10,27	3,48	1
Брусница	371,09	16,22	1	3,50	1,01	1
Лужаны	1644,49	68,26	1	15,51	4,27	1
Неполоковцы	1322,01	63,17	1	12,47	3,95	1
Черемошский НПП	690,35	58,70	1	6,51	3,67	1
Банилов-Подгорный	1210,08	61,03	1	11,42	3,81	1
Берегомет	908,95	72,35	1	8,58	4,52	1
Глыбокая	285,31	15,42	1	2,69	0,96	1
Каменка	1379,52	66,36	1	13,01	4,15	1
Вижницкий НПП	893,26	39,61	1	8,43	2,48	1

Таблица 9

Описательная статистика стехиометрического анализа для углерода HCO_3^- и азота NO_3^- (N = 15)

	Mean	Median	Mode	Min	Max	Std. Err.	Skewness	Kurtosis
Стехиометрическая доступность CNP элементов								
$C_{\text{HCO}_3^-}/P_{\text{PO}_4^{3-}}$	913,21	908,95	Mult.	182,68	1644,49	116,96	-0,16	-1,19
$N_{\text{NO}_3^-}/P_{\text{PO}_4^{3-}}$	47,08	55,64	Mult.	8,57	72,35	5,43	-0,74	-0,86
Соотношение стехиометрической доступности CNP элементов к их стехиометрической утилизации планктоном								
$(C_{\text{HCO}_3^-}/P_{\text{PO}_4^{3-}})/106$	8,61	8,58	Mult.	1,72	15,51	1,10	-0,17	-1,19
$(N_{\text{NO}_3^-}/P_{\text{PO}_4^{3-}})/16$	2,94	3,48	Mult.	0,54	4,52	0,34	-0,74	-0,86

Способность микроводорослей использовать HCO_3^- для роста и деления клеток доказана многими авторами и рассматривается как приспособительное свойство к развитию в нейтральной и слабощелочной среде (Klimovitskiy, 2005; Klimov, 1999). Среднее значение pH речной воды в пределах региона наших исследований составило 7,29 (табл. 10), что, по данным авторов Wolf-Gladrow D.A. et al. (Total alkalinity..., 2007), соответствует ситуации, когда на фоне доминирующей концентрации HCO_3^- еще сохраняется небольшое количество CO_2 . При дальнейшем повышении значения pH CO_2 исчезает вовсе и до концентрации pH=8 доминирует HCO_3^- с небольшими добавками CO_3^{2-} (Total alkalinity..., 2007). А начиная с pH=10

CO_3^{2-} становится доминирующей формой углерода в водной среде, что, очевидно, имело место в исследованиях Редфилда.

Таблица 10

рН речной воды на станциях мониторинга Черновицкой области	
Место локализации станций мониторинга	рН
Кострижевка	6,47
Погореловка	6,85
Рухотин	7,48
Крещатик	7,56
Хотинский НПП	7,43
Бояны	7,23
Брусница	7,38
Лужаны	7,58
Неполоковцы	7,68
Черемошский НПП	7,62
Банилов-Подгорный	6,92
Берегомет	7,63
Глыбокая	7,14
Каменка	7,81
Вижницкий НПП	6,57
Среднее значение	7,29

Рядом авторов детально описан биохимический механизм преобразования HCO_3^- в CO_2 . Ключевую роль в фиксации углерода в виде бикарбонат-аниона HCO_3^- играет ФЕП-карбоксилаза, соединяя его с ФЕП для создания оксалоацетата. Затем оксалоацетат превращается обратно в пируват (через малат), чтобы высвободить CO_2 , который фиксируется Рубиско в цикле Кальвина. Пируват преобразуется обратно в ФЕП, и цикл начинается снова. Таким образом происходит активное концентрирование CO_2 (Characterization of cooperative bicarbonate..., 2015; Yanhui, Zhigang, 2016).

Нами установлено, что стехиометрическая доступность углерода HCO_3^- (909) (табл. 9) речной воды приближается к стехиометрической доступности углерода CO_3^{2-} (1000), установленной Редфилдом для морской воды (рис. 1). Весьма близкими оказались и соотношения стехиометрической доступности углерода этих соединений к их стехиометрической утилизации речным и морским планктоном – 8,6 и 9,4 соответственно. Таким образом, углерод HCO_3^- в речной воде (наши исследования) и CO_3^{2-} в морской воде (исследования Редфилда) пребывает в избытке и не может быть ограничивающим фактором.

Медиана молярной концентрации азота NO_3^- в наших исследованиях в 98 раз превышает медиану молярной концентрации азота NH_4^+ (табл. 7, 9). По сравнению с ассимиляцией азота NH_4^+ , ассимиляция азота NO_3^- требует больших энергетических затрат. У фотосинтезирующих эукариот ассимиляция нитратов осуществляется в два транспортных и два восстановительных этапа. На первом этапе нитрат транспортируется в клетку, а затем цитозольная нитратредуктаза (NR) катализирует восстановление нитратов в нитриты, которые затем транспортируются в хлоропласт, где фермент нитритредуктаза (NIR) катализирует его превращение в аммоний. На втором этапе аммоний вводится в углеродные скелеты путем передачи его глутамату через глутаминсинтетазу/глутамин оксоглутарат аминотрансферазу или глутамат - синтазный (GS / GOGAT) цикл. При этом аммоний сначала включается в качестве амидной группы глутамина в реакцию с участием глутамата и АТФ (катализируемой GS), а затем амидная группа передается к восстановительному альфа-оксоглутарату,

чтобы сформировать две молекулы глутамата. В конечном итоге неорганический N оказывается включенным в виде органического N в глутамат под действием GS / GOGAT (Understanding nitrate assimilation., 2015; A soluble guanylate cyclase., 2010; Fernandez, Galvan, 2007; Fernandez, Galvan, 2008; Nitrate assimilatory genes., 2010).

Стехиометрическая доступность азота NO_3^- в речной воде исследованного региона составила 55,6, в то время как по Редфилду для морской воды – 15. Таким образом, стехиометрическая доступность азота нитратов в речной воде превысила стехиометрическую доступность нитратов в морской в 3,7 раза.

Установленное нами для речной воды соотношение стехиометрической доступности азота NO_3^- к его утилизации составило 3,5, в то время как по Редфилду для морской воды этот показатель был меньше единицы – 0,94 (табл. 1, 9). Таким образом, в отличие от результатов Редфилда по морской воде, где доступный азот нитратов находится в дефиците, доступный азот нитратов в речной воде пребывает в избытке и более чем в три раза превышает потребность в нем планктона.

Отдельно следует отметить факт практически нормального распределения отношения стехиометрической доступности азота NO_3^- к его утилизации, что подтверждается рядом статистических критериев: асимметрия и эксцесс приближаются к нулю, а среднее значение, мода и медиана практически совпадают (табл. 9). Это значит, что данная величина подчиняется закону распределения Гаусса и ее изменение является непрерывным (не дискретным), а также что ее значения не выходят за границы интервала трех сигм.

Подобно Редфилду мы исследовали также суммарные молярные концентрации (total) углерода, азота и фосфора в речной воде, а также их стехиометрическую доступность и перспективы утилизации. Стехиометрическая доступность суммарного углерода, т.е. углерода CO_2 и HCO_3^- , в речной воде составила по медиане 938 (табл. 11, 12), что в принципе близко к значению этого показателя по морской воде – 1017 (табл. 1).

Таблица 11

CNP-стехиометрия для суммарных (total) молярных концентраций углерода, азота и фосфора речной воды на станциях мониторинга Черновицкой области

Станция мониторинга	Стехиометрическая доступность CNP элементов в речной воде			Соотношение стехиометрической доступности CNP элементов к их стехиометрической утилизации планктоном		
	C	N	P	C	N	P
	Total C/P	Total N/P	P = 1	(Total C / P) / 106	(Total N / P) / 16	P / P
Кострижевка	1270,38	55,11	1	11,98	3,44	1
Погореловка	187,07	8,99	1	1,76	0,56	1
Рухотин	651,56	47,95	1	6,15	3,00	1
Крещатик	1394,64	63,56	1	13,16	3,97	1
Хотинский НПП	506,89	27,86	1	4,78	1,74	1
Бояны	1157,43	59,27	1	10,92	3,70	1
Брусница	385,26	17,83	1	3,63	1,11	1
Лужаны	1684,05	70,23	1	15,89	4,39	1
Неполоковцы	1349,50	69,31	1	12,73	4,33	1
Черемошский НПП	740,69	62,10	1	6,99	3,88	1
Банилов-Подгорный	1255,97	65,32	1	11,85	4,08	1
Берегомет	938,07	75,74	1	8,85	4,73	1
Глыбокая	301,93	20,76	1	2,85	1,30	1
Каменка	1436,80	72,23	1	13,55	4,51	1
Вижницкий НПП	925,15	42,53	1	8,73	2,66	1

Однако у Редфилда во внимание принимался углерод CO_3^{2-} и CO_2 . В целом вклад углерода HCO_3^- в углеродный пул в речной воде в 31 раз больше, чем углерода CO_2 . Поэтому стехиометрическая доступность углерода HCO_3^- оказалась близкой к стехиометрической доступности суммарного углерода в речной воде.

Стехиометрическая доступность суммарного азота, т.е. азота NH_4^+ , NO_2^- и NO_3^- , хотя и приближалась к нормальному распределению, однако поскольку мода оказалась мультимодальной, то мы посчитали это распределение как такое, что не отвечает всем критериям нормального и поэтому ориентировались в нашем анализе на медиану. Значение стехиометрической доступности суммарного азота по медиане (59,27) оказалось близким к стехиометрической доступности нитратного азота (55,64), что говорит о том, что нитратный азот в речной воде имеет приоритетное значение. При этом соотношение стехиометрической доступности суммарного азота к его стехиометрической утилизации планктоном составило 3,7 по медиане, что опять же очень близко к отношению нитратного азота к его стехиометрической утилизации планктоном – 3,5 по медиане.

Аналогичную значимость нитратного азота отмечал Редфилд и в морской воде. Мало того, в стехиометрических расчетах он пренебрег другими формами азота, посчитав их малозначимыми. Таким образом, нитратный азот является основным источником азота как для речного, так и для морского планктона. Однако в отличие от морской воды, где доступного азота недостаточно, чтобы удовлетворить потребность планктона, в речной воде его количество более чем в три раза превышает потребность.

Таблица 12

Описательная статистика стехиометрического анализа для суммарных (total) молярных концентраций углерода, азота и фосфора (N = 15)								
	Mean	Median	Mode	Min	Max	Std. Err.	Skewness	Kurtosis
Стехиометрическая доступность CNP элементов								
Total C / P	945,69	938,07	Mult.	187,07	1684,05	119,98	-0,20	-1,19
Total N / P	50,59	59,27	Mult.	8,99	75,74	5,66	-0,77	-0,82
Соотношение стехиометрической доступности CNP элементов к их стехиометрической утилизации планктоном								
(Total C / P) / 106	8,92	8,85	Mult.	1,76	15,89	1,13	-0,20	-1,19
(Total N / P) / 16	3,16	3,70	Mult.	0,56	4,73	0,35	-0,77	-0,82

Вклад азота NO_2^- в суммарный молярный пул азота в речной воде составил 5,27 % от общего молярного пула неорганического азота. Разными авторами было отмечено, что многие виды фитопланктона потребляют и высвобождают значительное количество нитрита. В то же время было показано, что фитопланктон может непосредственно принимать нитриты и использовать их в качестве альтернативного источника азота в течение дня лишь в условиях ограничения нитратов (The mixed lineage nature of nitrogen..., 2010). В наших условиях, когда вклад азота NO_3^- составляет 93,64 % от суммарной молярной концентрации и его стехиометрическая доступность в три раза превышает утилизацию планктоном, потребность в азоте нитритов отпадает.

ВЫВОДЫ

1. Стехиометрическое соотношение суммарного углерода, азота и фосфора в речной воде Карпатского региона составляет 938C : 59N : 1P, а соотношение их стехиометрической доступности к стехиометрической утилизации планктоном пребывает на уровне 8,9C : 3,7N : 1P.

2. Стехиометрическая доступность энергетически выгодных для ассимиляции планктоном форм углерода и азота – CO_2 и NH_4^+ – в речной воде понижена настолько, что не покрывает необходимого уровня утилизации этих элементов планктоном.

3. Наибольший вклад в пул стехиометрически доступного углерода в речной воде вносит HCO_3^- , а азота – NO_3^- .

4. Соотношение стехиометрической доступности суммарного углерода к его стехиометрической утилизации планктоном в исследованной нами речной воде приближается к установленной Редфилдом в морской и составляет 8,85 и 9,59 соответственно.

5. Стехиометрически доступный суммарный азот в речной воде более чем в 3 раза превышает уровень стехиометрической утилизационной потребности в нем планктона, в то время как, по данным Редфилда, в морской воде он находится в дефиците.

6. Главным лимитирующим фактором роста и развития планктона в речной воде Карпатского региона выступает фосфор, балансная доля которого в CNP соотношении речной воды на порядок понижена по сравнению с утилизационной потребностью планктона. Следовательно, находящиеся в избытке стехиометрически доступные углерод и азот речной воды этого региона оказываются неустраиваемыми планктоном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Fernandez, E., Galvan, A., 2007. Inorganic nitrogen assimilation in *Chlamydomonas*. J. Exp. Bot 58, 2279–2287.
- Fernandez, E., Galvan, A., 2008. Nitrate assimilation in *Chlamydomonas*. Euk. Cell. 7(4), 555–559.
- Finkel, Z. V., Quigg, A., Raven, J. A., Reinfelder, J. R., Schofield, O. E., Falkowski, P. G., 2006. Irradiance and the elemental stoichiometry of marine phytoplankton. Limnol. Oceanogr 51, 2690–2701.
- Frigstad, H., Andersen, T., Hessen, D. O., Naustvoll, L.-J., Johnsen, T. M., Bellerby, R. G. J., 2011. Seasonal variation in marine C : N : P stoichiometry: can the composition of seston explain stable Redfield ratios? Biogeosciences 8, 2917–2933.
- GN 2.1.5.689-98 Predelno dopustimyye kontsentratsii himicheskikh veschestv v vode vodnykh ob'ektov hozyaystvenno-nopitevogo i kulturno-byitovogo vodoispolzovaniya, 1998 [The maximum permissible concentrations of chemicals in bodies of water domestic and drinking water and cultural and domestic water use.], Kiyiv (in Russian).
- Gruber, N., Deutsch C. A., 2014. Redfield's evolving legacy. Nat. Geosci 7, 853–855.
- Imamura, S., Terashita, M., Ohnuma, M., Maruyama, S., Minoda, A., Weber, A. P. M., Inouye, T., Sekine, Ya., Fujita, Yu., Omata, T., Tanak, K., 2010. Nitrate assimilatory genes and their transcriptional regulation in a unicellular red alga *Cyanidioschyzon merolae*: genetic evidence for nitrite reduction by a sulfite reductase-like enzyme. Plant Cell Physiol. 51 (5), 707–717.
- Klimov, V. V., 1999. Uglekislota kak substrat i kofaktor fotosinteza [Carbon dioxide as a substrate and cofactor of photosynthesis], Moscow (in Russian).
- Klimovitskiy, M., 2005. Sine-zelenyie vodorosli [Blue-green algae]. Aquarium Magazine 8. <http://aquaria2.ru/node/11982> (in Russian).
- Kostishin, S. S., Golovchenko, L. Yu., Dzenzerska, O. M., Buzhdigan O. Ya., 2015. CNP - monitoring richkovih ekosistem (na prikladi Chernivetskoyi oblasti) [CNP - monitoring of river ecosystems (for example Chernivtsi region)], Chernivtsi (in Ukraine).
- Letscher, R. T., Moore, J. K., 2015. Preferential remineralization of dissolved organic phosphorus and non-Redfield DOM dynamics in the global ocean: Impacts on marine productivity, nitrogen fixation, and carbon export. Global Biogeochem. 29, 325–340.
- Malerba, M. E., Connolly, S. R., Heimann, K., 2012. Nitrate-nitrite dynamics and phytoplankton growth: Formulation and experimental evaluation of a dynamic model. Limnol. Oceanogr. 57 (5), 1555–1571.
- Mastitskiy, S. E., 2009. Metodicheskoe posobie po ispolzovaniyu programmy STATISTICA pri obrabotke dannykh biologicheskikh issledovaniy [Methodical manual by the use of the STATISTICA program in the processing of biological research data], Minsk (in Russian).
- McDonald, S. M., Plant, J. N., Worden, A. Z., 2010. The mixed lineage nature of nitrogen transport and assimilation in marine eukaryotic phytoplankton: a case study of *Micromonas*. Mol. Biol. Evol 27, 2268–2283.

- Montaigu, A. De, Sanz-Luque, E., Galvan, A., Fernandez E., 2010. A soluble guanylate cyclase mediates negative signaling by ammonium on expression of nitrate reductase in *Chlamydomonas*. *Plant Cell* 22, 1532–1548.
- Montaigu, A. De, Sanz-Luque, E., Macias, M., Galvan, A., Fernandez, E., 2011. Transcriptional regulation of CDPI and CYG56 is required for proper NH₄⁺ sensing in *Chlamydomonas*. *J. Exp. Bot.* 62 (4), 1425–1437.
- Murasko, S. M., 2009. Particulate carbon, nitrogen and phosphorus stoichiometry of south west Florida water.
- Perechen predelno dopustimiyih kontsentratsiy i orientirovochno bezopasnyih urovney vozdeystviya vrednyih veschestv dlya vodyi rybohozyaystvennyih vodoemov, 1999 [The list of maximum permissible concentrations and approximately safe levels of exposure to harmful substances for freshwater in fishery bodies of water], Kiyiv (in Russian).
- Redfield, A. C., 1934. On The Proportions Of Organic Derivatives In Sea Water And Their Relation To The Composition Of Plankton. Liverpool University Press, 176–192.
- Redfield, A. C., 1958. The biological control of chemical factors in the environment. *Am. Sci* 46, 205–221.
- Redfield, A. C., 1963. The influence of organism on the composition of sea-water. *Int.Sci* 2, 26–77.
- Sanz-Luque, E., Ocaña-Calahorra, F., Llamas, A., Galvan, A., Fernandez, E., 2013. Nitric oxide controls nitrate and ammonium assimilation in *Chlamydomonas reinhardtii*. *J. Exp. Bot* 64 (11), 3373–3383.
- Sanz-Luque, E., Chamizo-Ampudia, A., Llamas, A., Galvan, A., Fernandez, E., 2015. Understanding nitrate assimilation and its regulation in microalgae. *Front. Plant Sci* 6. 899. doi.org/ 10.3389/fpls.2015.00899
- Singh, A., Baer, S. E., Riebesell, U., Martiny, A. C., Lomas, M. W., 2015. C : N : P stoichiometry at the Bermuda Atlantic Time-series Study station in the North Atlantic Ocean *Biogeosciences* 12 (21), 6389–6403.
- Teng, Y.-C., Primeau, F. W., Moore, J. K., Lomas, M. W., Martiny, A. C., 2014. Global-scale variations of the ratios of carbon to phosphorus in exported marine organic matter. *Nat. Geosci* 7, 895–898.
- Torres-Valdes, S., Roussenov, V. M., Sanders, R., Reynolds, S., Pan, X., Mather, R., Landolfi, A., Wolff, G. A., Achterberg, E. P., Williams, R. G., 2009. Distribution of dissolved organic nutrients and their effect on export production over the Atlantic Ocean. *Global Biogeochem. Vol.* 23 (4).
- Weber, T. S., Deutsch, C., 2010. Ocean nutrient ratios governed by plankton biogeography. *Nature* 467, 550–554.
- Wolf-Gladrow, D. A., Zeebe, R. E., Klaas, C., Kortzinger, A., Dickson A. G., 2007. Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. *Marine Chemistry* 106 (1-2), 287–300.
- Yamano, T., Sato, E., Iguchi, H., Fukuda, Y., Fukuzawa, H., 2015. Characterization of cooperative bicarbonate uptake into chloroplast stroma in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Proc. Natl. Acad. Sci* 112 (23), 7315–7320.
- Yanhui, B., Zhigang, Z., 2016. Absorption and Transport of Inorganic Carbon in Kelps with Emphasis on *Saccharina japonica*. *Agricultural and Biological Scie* 6, 111–131.

Стаття надійшла в редакцію 01.03.2017