

ECOLOGY

Сезонные особенности CNP-стехиометрии трансграничных рек
Северной Буковины

О. М. Дзензерская, С. С. Руденко

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, г. Черновцы, Украина

Paper received 20.04.17; Accepted for publication 30.04.17.

Аннотация. В период весеннего половодья во всех трансграничных реках Северной Буковины установлено ограничение стехиометрической доступности фосфора – молярное соотношение DIN:DIP колеблется в пределах 66-380, что значительно >38 (нижнего порога стехиометрической лимитации фосфора). В период летней межени молярные соотношения DIN:DIP в реках Прут и Сирет оказались существенно <22, что указывает на ограничение стехиометрической доступности азота. В реке Днестр в этот период соответствующее соотношение находится в диапазоне 22-38, где выраженная стехиометрическая лимитация между указанными элементами отсутствует. Выявлено уменьшение стехиометрических соотношений DIN:DIP и DIC:DIP в период летней межени по сравнению с периодом весеннего половодья. Это обусловлено увеличением молярной концентрации фосфора в летний период на фоне б.-м. стабильного на протяжении года уровня азота и углерода.

Ключевые слова: CNP-стехиометрия, азот, фосфор, углерод, реки Северной Буковины.

Введение. Экологическая стехиометрия – развивающаяся область экологии, изучающая баланс химических элементов в экологических взаимодействиях. Более 2600 цитирований в Web of science набрала книга R.W. Sterner и J.J.Elser, в которой авторы изложили концепцию экологической стехиометрии [14]. Это свидетельствует о большом интересе исследователей к данной теме.

Водные экосистемы подвержены стрессу не только из-за увеличения нагрузок питательных элементов (эвтрофикации), но из-за изменения их стехиометрических пропорций. В то время, как общая нагрузка питательных элементов может ограничивать продуктивность фитопланктона и контролировать его общую биомассу, их стехиометрическая пропорция влияет на видовой состав первичных производителей [6]. Стехиометрические пропорции имеют значение для конкуренции и успеха видов, приводя, в конечном счете, к изменениям в видовых доминантах и биоразнообразии. Кроме того, такие свойства, как состав липидов, продуцирование токсинов, толщина клеточной мембраны и другие химические компоненты, которые также, по меньшей мере частично, зависят от доступности клеточных элементов, могут изменить качество пищи для потребителей, в некоторых случаях превращая «хорошую» еду в «плохую» [8, 9]. Производство токсинов в водорослях, например, часто происходит, когда стехиометрия питательных элементов не находится в классическом («Редфилдском») стехиометрическом соотношении [7, 9].

Краткий обзор публикаций по теме. Особое место в экологической стехиометрии занимает стехиометрия углерода, азота и фосфора или как ее еще называют CNP-стехиометрия. С, N и P являются тремя наиболее важными элементами, используемыми для создания живых существ, и следовательно, их поглощение из окружающей среды важно для всех организмов. Sardans J. и др. [12] провели обзор имеющихся исследований с целью выявления общих связей между CNP-стехиометрией и структурой и функцией организмов и экосистем как в водном, так и в наземном контексте. Они пришли к выводу о постоянной корректировке CNP-соотношения до значений, близких к отношению Редфилда [11] как в прибрежных водах, так и в открытых океанах. Эта корректировка может быть основана на нескольких биогеохимических процессах: компромисс

между конкурентным равновесием и скоростью роста, буферный эффект фиксаторов N₂ и океанических геохимических циклов N и P. Авторы показали, что в морских экосистемах соотношение Редфилда характеризуется строго детерминированным контролем. В то время как C: N: P соотношение воды, планктона и сестона в реках и озерах из-за меньших объемов воды по сравнению с океанами, в большей мере определяется такими особенностями окружающей среды как тип породы или антропогенное воздействие. Поэтому эти C: N: P отношения значительно различаются во всем мире. Они также доказали, что CNP-стехиометрия организмов более ограничена, чем стехиометрия окружающей среды в результате гомеостатической способности организмов ее корректировать.

Группа американских исследователей во главе с В. J. Cosby [4] изучили изменения во взаимосвязях между циклами C, N и P в речной воде от истока к морю. Они провели полевые и лабораторные эксперименты для отслеживания включения наземных C, N и P в речные экосистемы водосборных бассейнов и измерили изменения CNP- стехиометрии и соответствующих циклов по всей длине реки вплоть до ее устья. Для этого они использовали лоточные мезокосмы на 14 сайтах с притоками воды от суходольных участков с различными видами землепользования. Авторы проанализировали ответные реакция водорослей на повышенные концентрации C, N и P (по отдельности и вместе).

R. Sterner [13] исследовал как CNP-соотношение в водорослях связано с ограничением соответствующих питательных элементов в ручьях и реках. Это исследование впервые обнаружило, что существуют видовые различия в стехиометрии перифитона. Автор выделил виды перифитонных организмов, которые демонстрируют хорошее соответствие между их внутренней и внешней CNP-стехиометрией и могут использоваться как индикаторы дефицита питательных элементов в ручьях и реках.

Экологическая стехиометрия рек мало изучена в сравнении с морскими и озерными экосистемами. **Цель наших исследований** – выявить сезонные особенности CNP-стехиометрии трансграничных рек Северной Буковины.

Северная Буковина – историческая область, охваты-

вающая часть территории Черновицкой области Украины, через которую протекают три важнейших речных артерии Европы – Днестр, Прут, и Сирет. Покидая Северную Буковину, указанные реки выходят с Украины на территорию Южной Буковины (Румыния) и Молдавии. Поэтому данное исследование имеет международное значение.

Материалы и методы. Исследования проводили в 2013 году в 15 населенных пунктах области (рис. 1) в период альтернативных фаз водного режима рек – летней межени и весеннего половодья. Летняя межень – фаза водного режима, которая характеризуется низкой водностью реки, а весеннее половодье – фаза водного режима, которая характеризуется высокой водностью. В каждом из населенных пунктов выделяли по две станции мониторинга – одну возле лесной, а другую – возле

луговой поймы. На каждой из станций воду отбирали с 8 сайтов (4-ох возле берега и 4-ох – в 1, 5 м от берега), используя для этого малогабаритный батометр «БРМ».

В лабораторных условиях определяли содержание нитратов с помощью нитратомера Н-401, карбонатов и гидрокарбонатов – титрометрически, а фосфатов, аммиака и нитритов – фотоколориметрически с помощью ФЕК КФК-3 [3].

Растворимый неорганический фосфор (DIP) представлен в работе фосфором PO_4^{3-} , совокупный растворимый неорганический азот (DIN) – азотом NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , а растворимый неорганический углерод (DIC) – углеродом CO_2 и HCO_3^- .

Статистический анализ осуществляли, используя компьютерную программу Statistica 6.0 [2].

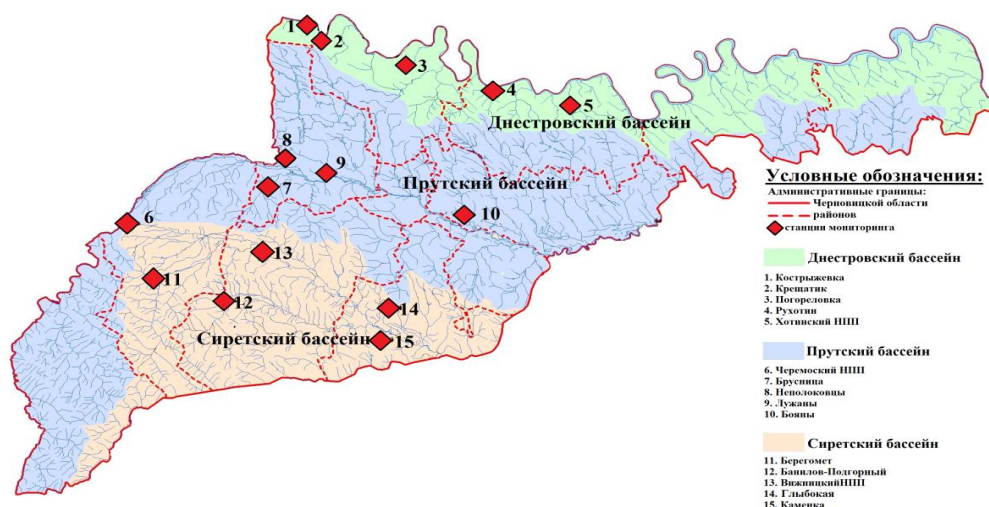


Рис. 1. Населенные пункты Северной Буковины, в которых проводился CNP-мониторинг трансграничных рек

Таблица 1. Описательная статистика сезонных молярных концентраций DIC, DIN и DIP в воде трансграничных рек Северной Буковины (N=5, n=16)

Река	Растворимые неорганические элементы	Mean	Median	Mode	Min.	Max.	Std. Err.	Skewness	Kurtosis
<i>Весеннее половодье</i>									
Днестр	DIC	3211,62	3383,13	Mult.	2325,17	3647,62	228,96	-1,87	3,93
	DIN	164,32	111,37	Mult.	97,63	388,55	56,28	2,19	4,84
	DIP	0,48	0,36	0,36	0,28	0,91	0,11	1,82	3,42
Прут	DIC	8433,43	4469,40	Mult.	2146,56	21416,36	3695,65	1,24	0,52
	DIN	119,32	121,73	Mult.	72,77	163,61	14,83	-0,16	0,87
	DIP	1,10	0,36	Mult.	0,19	4,15	0,77	2,19	4,83
Сирет	DIC	5126,17	3939,62	Mult.	2706,20	9681,69	1289,69	1,24	0,77
	DIN	85,60	93,30	Mult.	30,28	131,09	20,40	-0,28	-2,64
	DIP	2,01	1,17	Mult.	0,35	5,89	1,00	1,90	3,77
<i>Летняя межень</i>									
Днестр	DIC	4421,62	3952,51	Mult.	2614,61	6874,63	773,06	0,65	-1,00
	DIN	237,50	136,53	Mult.	40,46	586,93	97,36	1,32	1,31
	DIP	7,42	7,30	Mult.	5,81	9,30	0,69	0,19	-2,53
Прут	DIC	4949,87	5653,34	Mult.	711,14	8197,56	1316,78	-0,64	-0,50
	DIN	90,08	83,90	Mult.	82,77	100,96	4,25	0,60	-3,29
	DIP	13,21	16,97	Mult.	2,80	20,02	3,26	-0,83	-1,31
Сирет	DIC	3300,35	3143,22	Mult.	716,23	5246,14	762,98	-0,74	0,87
	DIN	92,25	81,88	Mult.	51,14	183,42	23,55	1,88	3,83
	DIP	14,94	10,23	Mult.	4,46	33,07	5,07	1,29	1,29

Результаты и их обсуждение. В таблице 1 представлена описательная статистика молярных концентраций растворенного неорганического углерода, азота и фосфора в воде трансграничных рек Северной Буковины в период весеннего половодья и летней межени. Поскольку в большинстве вариантов асимметрия и снос откло-

няются от нуля, а среднее значение, медиана и мода не совпадают, приходим к выводу о том, что распределение исследованных параметров не подчиняется нормальному, поэтому для оценки достоверности различий между сезонами была использована непараметрическая статистика. А так как выборка наших исследований не пре-

вышла 50, для реализации поставленной задачи был избран критерий Манна-Уитни (таблица 2). Из трех исследованных элементов статистический анализ засвидетельствовал наличие достоверной разницы между сопоставляемыми сезонами лишь по молярному содер-

жанию растворенного неорганического фосфора. И в самом деле, как видно из таблицы 1, во всех реках в период летней межени концентрация DIP возрастает на целый порядок по сравнению с периодом весеннего половодья.

Таблица 2. Оценка достоверности сезонных различий в распределении концентраций CNP-соединений в воде трансграничных рек Северной Буковины с помощью критерия Манна-Уитни ($p < 0,05$)

Растворимые неорганические элементы	Река	Rank Sum	Rank Sum	U	Z	p-level	Z	p-level	2*1sided
DIC	Днестр	23,00	32,00	8,00	-0,94	0,35	-0,94	0,35	0,42
	Прут	29,00	26,00	11,00	0,31	0,75	0,31	0,75	0,84
	Сирет	31,00	24,00	9,00	0,73	0,46	0,73	0,46	0,55
DIN	Днестр	24,00	31,00	9,00	-0,73	0,46	-0,73	0,46	0,55
	Прут	35,00	20,00	5,00	1,57	0,12	1,57	0,12	0,15
	Сирет	27,00	28,00	12,00	-0,10	0,92	-0,10	0,92	1,00
DIP	Днестр	15,00	40,00	0,00	-2,61	0,01	-2,62	0,01	0,01
	Прут	16,00	39,00	1,00	-2,40	0,02	-2,40	0,02	0,02
	Сирет	16,00	39,00	1,00	-2,40	0,02	-2,40	0,02	0,02

Примечание. Жирным шрифтом выделены достоверные межсезонные различия в распределении концентраций CNP-соединений в воде трансграничных рек Северной Буковины

Описательная статистика стехиометрических соотношений молярных концентраций растворенного неорганического углерода, азота и фосфора в воде исследованных рек представлена в таблице 3. Как и в предыду-

щем случае, она засвидетельствовала необходимость обращения к критерию Манна-Уитни для оценки достоверности различий между сезонами.

Таблица 3. Описательная статистика сезонных молярных соотношений DIC : DIP и DIN: DIP в воде трансграничных рек Северной Буковины (N=5)

Молярные соотношения	Mean	Median	Mode	Min	Max	Std. Err.	Skewness	Kurtosis
<i>Весеннее половодье</i>								
<i>Днестр</i>								
DIC : DIP	8049,36	6461,65	Mult.	4052,11	13459,73	1644,45	0,77	-0,21
DIN: DIP	333,05	346,38	Mult.	204,38	408,09	35,20	-1,36	2,14
<i>Прут</i>								
DIC : DIP	15531,16	12564,05	Mult.	4100,51	34923,83	5728,90	0,95	-0,03
DIN: DIP	303,53	380,37	Mult.	29,70	495,44	81,27	-0,90	0,16
<i>Сирет</i>								
DIC : DIP	5518,21	5671,30	Mult.	527,95	9980,75	1498,96	-0,39	2,07
DIN: DIP	67,86	65,72	Mult.	21,31	117,71	15,85	0,21	0,67
<i>Летняя межень</i>								
<i>Днестр</i>								
DIC : DIP	584,70	627,42	Mult.	434,17	739,08	62,28	-0,25	-2,77
DIN: DIP	32,62	22,67	Mult.	4,3500	80,45	12,92	1,45	2,59
<i>Прут</i>								
DIC : DIP	401,80	282,38	Mult.	192,11	796,95	110,16	1,34	1,18
DIN: DIP	11,24	5,62	Mult.	4,14	29,61	4,79	1,83	3,27
<i>Сирет</i>								
DIC : DIP	259,39	170,99	Mult.	158,64	508,60	67,59	1,55	1,87
DIN: DIP	8,41802	7,32	Mult.	2,78	18,43	2,66	1,58	3,10

В период весеннего половодья молярные соотношения DIN:DIP во всех исследованных реках были выше 38, что согласно [10] указывает на ограничение стехиометрической доступности фосфора. Подобно нашим результатам, В.С. Perez с соавт. [9] установили потенциальное ограничение фосфора в заливе Fourleague во время весеннего пикового сброса реки Атчафалая. При этом в самом заливе соотношение DIN:DIP зафиксировано на уровне 32:1, а в реке – 54: 1. Однако в отличие от наших исследований, авторы объяснили стехиометрическую лимитацию фосфора в заливе поступлением высоких концентраций азота от реки Атчафалая на фоне довольно стабильных концентраций фосфора. В наших же исследованиях молярная концентрация азота в весенний и летний периоды во всех реках поддерживалась на достаточно стабильном уровне, а сезонная вариация

касалась лишь фосфора. При этом в весенний период именно низкая молярная концентрация фосфора на фоне стабильной концентрации азота обусловила высокое значение соотношения DIN:DIP.

В период летней межени молярные соотношения DIN:DIP в реках Прут и Сирет оказались существенно <22, что согласно [10] указывает на ограничение стехиометрической доступности азота. В реке Днестр в этот период соответствующее соотношение находилось в пределах 22-38, что соответствует диапазону, где выраженная стехиометрическая лимитация между указанными элементами отсутствует.

Критерий Манна-Уитни подтвердил наличие достоверных сезонных различий между соотношениями как DIN:DIP, так и DIC:DIP в реках Северной Буковины. При этом сумма рангов оказалась для всех сопоставляе-

мых вариантов абсолютно одинаковой. Это можно объяснить тем, что для периода летней межени по сравнению с периодом весеннего половодья число в числителе делили на порядок большее число в знаменателе. Поэтому достоверная разница была зафиксирована как по критерию значимости Z , который позволяет проверять двустороннюю гипотезу, так и по более точному одностороннему критерию $2*1sided$ [1]. Установление достоверной разницы по последнему критерию является след-

ствием одновекторной (или однознаковой) направленности различий между весенними и летними выборками: значения стехиометрических соотношений, зафиксированные во время весеннего половодья, на всех станциях мониторинга превышают значения, зафиксированные во время летней межени. Для всех рек сумма рангов (Rank Sum) анализируемых стехиометрических соотношений в период весеннего половодья в 2,7 раза превышала сумму их рангов в период летней межени.

Таблица 4. Оценка достоверности различий межсезонных молярных соотношений DIC:DIP и DIN: DIP в воде трансграничных рек Северной Буковины с помощью критерия Манна-Уитни ($p < 0,05$)

Молярные соотношения	Река	Rank Sum	Rank Sum	U	Z	p-level	Z	p-level	2*1sided
DIC:DIP	Днестр	40,00	15,00	0,00	2,61	0,01	2,61	0,01	0,01
	Прут	40,00	15,00	0,00	2,61	0,01	2,61	0,01	0,01
	Сирет	40,00	15,00	0,00	2,61	0,01	2,61	0,01	0,01
DIN:DIP	Днестр	40,00	15,00	0,00	2,61	0,01	2,61	0,01	0,01
	Прут	40,00	15,00	0,00	2,61	0,01	2,61	0,01	0,01
	Сирет	40,00	15,00	0,00	2,61	0,01	2,61	0,01	0,01

Выводы. Результаты наших исследований засвидетельствовали наличие достоверных сезонных различий в стехиометрических соотношениях DIN:DIP и DIC:DIP в реках Северной Буковины в сторону их уменьшения в период летней межени по сравнению с периодом весеннего половодья. Установлено, что это обусловлено увеличением молярной концентрации фосфора в летний

период на фоне б.-м. стабильного на протяжении года уровня азота и углерода. В период весеннего половодья во всех реках Северной Буковины наблюдается ограничение стехиометрической доступности фосфора, а в период летней межени зафиксировано ограничение стехиометрической доступности азота в реках Прут и Сирет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барвенков С.А. Лекции по высшей математике, Мн.: «Аверсэв», 2007, 172 с.
2. Мاستицкий С.Э. Методическое пособие по использованию программы STATISTICA при обработке данных биологических исследований, Мн.: «Институт рыбного хозяйства», 2009, 76с.
3. Руденко С.С., Костишин С.С., Головченко Л.Ю., Дзензерська О.М., Буждиган О.Я. CNP-мониторинг річкових екосистем (на прикладі Чернівецької області), Чернівці: «Місто», 2015, 152 с.
4. Cosby B. J.Jr., Withers P., Thompson J., Evans C., Fovet O., Bowes M., Gozzard E., Demars B., Stutter M. Changes in the Coupling of C, N and P Cycles During River Transport from Source to Sea // American Geophysical Union, 2015, Vol. 12.
5. Glibert P.M. Ecological stoichiometry and its implications for aquatic ecosystem sustainability // Current Opinion in Environmental Sustainability, 2012, Vol. 4., Is. 3, P. 272-277.
6. Glibert P.M., Burkholder J.M. Harmful algal blooms and eutrophication: strategies for nutrient uptake and growth outside the Redfield comfort zone//Chin J.Limnol. Oceanogr., 2011, Vol.29, P. 724-738.
7. Graneli E., Edwardsen B., Roelke D.L., Hagström J.A. The eco-physiology and bloom dynamics of *Prymnesium* spp. // Harmful Algae, 2012, Vol. 14, P. 260-270.
8. Mitra A., Flynn K.J. Predator-prey interactions: is "ecological stoichiometry" sufficient when good food goes bad? // J. Plankt Res., 2005, Vol. 27, P. 393-399.
9. Perez B.C., Day Jr. J.W., Justic D., Lane R.R., Twilley R.R. Nutrient stoichiometry, freshwater residence time, and nutrient retention in a river-dominated estuary in the Mississippi Delta // Hydrobiologia, 2011, Vol. 658, Is. 1, P. 41-54.
10. Petri E. N:P ratios in estimating nutrient limitation in aquatic systems, 2008. [electronic resours] // Treatment access: http://www.cost869.alterra.nl/fs/fs_npratio.pdf
11. Redfield A.C. On The Proportions Of Organic Derivatives In Sea Water And Their Relation To The Composition Of Plankton // Liverpool University Press., 1934, P. 176-192.
12. Sardans J., Rivas-Ubach A., Penuelas J. The elemental stoichiometry of aquatic and terrestrial ecosystems and its relationships with organismic lifestyle and ecosystem structure and function: a review and perspectives // Biogeochemistry, 2012, Vol. 111, P. 1-39.
13. Sterner R. Controls on Biomass: Nutrient Ratios in Streams and Rivers // WRC Research, 2001, P. 38-41.
14. Sterner R.W., Elser J.J. Ecological Stoichiometry: The Biology of Elements from Molecules to the Biosphere, 2002, 464 p.

REFERENCES

1. Barvenov S.A. Lectures on higher mathematics, Minsk: "Averssev", 2007, 172 p.
2. Mastyskiy S.E. Methodical manual on the use of the program STATISTICA in the processing of biological research datas, Minsk: Publishing house "Institute of Fisheries", 2009, 76 p.
3. Rudenko S.S., Kostyshyn S.S., Golovchenko L.Yu., Dzenzerska O.N., Buzhdyhan O.J. CNP -monitoring of river ecosystems (on the example of the Chernivtsi region), Chernivtsi: Publishing house "City", 2015, 152 p.

Seasonal features of CNP-stoichiometry of transboundary rivers of Northern Bukovina

O. Dzenzerska, S. Rudenko

Abstract. During the spring flood in all transboundary rivers of Northern Bukovina, the limitation of stoichiometric availability of Phosphorus has been established: the molar ratio of DIN:DIP varies between 66-380, which is significantly >38 (the lower threshold of stoichiometric Phosphorus limitation). During the summer period, the molar ratios DIN:DIP in the Prut and Siret rivers were significantly <22 , which indicates the limitation of the stoichiometric availability of nitrogen. In the Dniester River in this period, the corresponding ratio is in the range 22-38, where there is no pronounced stoichiometric limitation between these elements. The stoichiometric ratios of DIN:DIP and DIC:DIP during the summer period were decrease in compared with the period of spring flood. This is due to an increase in the molar Phosphorus concentration in the summer period against the background of a more or less stable level of Nitrogen and Carbon throughout the year.

Keywords: CNP-stoichiometry, Nitrogen, Phosphorus, Carbon, the rivers of Northern Bukovina.