

УДК 551.464.38

СЕЗОННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ

© 2025 г. А. В. Костылева*, С. А. Мошаров, Д. И. Мигали

*Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия***e-mail: ventis-ire@yandex.ru*

Поступила в редакцию 03.09.2024 г.

После доработки 20.10.2024 г.

Принята к публикации 22.11.2024 г.

В работе рассматривается сезонная и пространственная изменчивость растворенного органического углерода (РОУ), хлорофилла *a* (хл “а”), доли феофитина *a* в сумме хлорофилл *a* и феофитин *a* (фео “а”), а также кажущегося потребления кислорода (АОУ) на пятикильном разрезе напротив Голубой бухты на станциях с глубинами 10, 25, 50, 100 и 500 м (г. Геленджик, северо-восточная часть Черного моря). Отбор проб проводился в 2012 году, с апреля по ноябрь включительно, с частотой 1–2 раза в месяц. Статистический анализ средневзвешенных концентраций РОУ и Chl “а”, рассчитанных по всему массиву данных, продемонстрировал взаимосвязь между сезонной динамикой РОУ и хл “а”. Коэффициент корреляции по Спирмену составил $R = 0.59$ при $n = 49$. Анализ сезонной динамики средневзвешенных концентраций РОУ и Chl “а” на отдельных станциях показал максимально высокую взаимосвязь между параметрами на станции с глубиной 50 м ($R = 0.85$, $n = 10$), достаточно удаленной как от материкового стока, так и от влияния основного черноморского течения. Существенной связи между временной динамикой РОУ и фео “а” обнаружено не было. Принимая, что концентрация хл “а” является косвенной характеристикой обилия активного автотрофного фитопланктона, а фео “а” — показателем физиологического состояния микроводорослей, можно предположить, что биомасса автотрофного фитопланктона в большей степени оказывает влияние на динамику РОУ, чем его физиологическое состояние (активность).

Ключевые слова: Черное море, сезонная динамика, растворенный органический углерод, хлорофилл *a*, доля феофитина *a*

DOI: 10.31857/S0030157425020044, **EDN:** DYAGQP

1. ВВЕДЕНИЕ

Еще в 1909 г. Август Пюттер, обобщая все многочисленные на тот момент сведения об органическом веществе, сделал предположение, что клетки фитопланктона — источник пополнения запасов растворенного органического углерода (РОУ), служащего питанием для водных организмов (подробное описание гипотезы представлено в [12]). С середины прошлого века по настоящее время было проведено немало лабораторных экспериментов, подтверждающих существенный вклад экскреции фитопланктона в запасы РОУ [19, 20, 26, 30, 32, 40].

Исследования структуры сообщества микрорифов сопряжены с трудностями количественного и качественного учета водорослей, требующего больших затрат времени и хороших знаний таксономии. Поэтому с середины прошлого века широкое распространение получило применение

косвенных методов оценки развития фитопланктона [10]. Один из самых простых способов количественной оценки биомассы фитопланктона — это измерение концентрации хлорофилла *a* (хл “а”). Он входит в состав большинства фотосинтезирующих водорослей. Таким образом, его концентрацию можно расценивать как интегральную характеристику биомассы фитопланктона. Быстрота и простота определения хл “а” делает этот параметр широко используемым.

Прямая зависимость между биомассой одноклеточных водорослей и РОУ, неоднократно обнаруживаемая в лабораторных экспериментах, в полевых условиях большей частью была неочевидна [5, 16, 22, 27, 28]. Исключение составляли эстуарии крупных рек, богатых фитопланктоном и органическим веществом [15, 21]. В основном же, как в районах речного выноса, так и в открытом море, зависимость между РОУ и хл “а” была

не очевидна, в то время как зависимость между взвешенным органическим веществом и хл “а” была прямой [5, 27, 31].

Отсутствие зависимости между РОУ и хл “а” обычно связывается со стремительным поглощением гетеротрофными бактериями лабильных фракций РОУ, а также с тем, что процессы потребления и выделения органического вещества протекают одновременно, и разная интенсивность этих процессов приводит к отсутствию видимой взаимосвязи [16]. Полулабильные компоненты РОУ, которые аккумулируются в эвфотической зоне, имеют скорость оборота более медленную, чем скорость изменения биологических параметров, таких как хл “а”, первичная продукция или бактериальная биомасса. Таким образом, сезонная изменчивость РОУ, по мнению некоторых исследователей, не находила отражения в сезонной изменчивости биологических параметров [16].

Если концентрация хл “а” может служить показательной характеристикой развития фотосинтезирующего фитопланктона, то доля феофитина *a* в общей сумме хлорофилла и феофитина (фео “а”) может дать характеристику состояния альгоценоза с точки зрения деструкционных процессов. Согласно [8], увеличение доли фео “а” до 40–65% в сумме пигментов свидетельствует об угнетенном состоянии фитопланктона при его пониженной физиологической активности и низком продукционном потенциале. При доле фео “а” более 65% большинство клеток водорослей уже не обладают необходимым для фотосинтеза потенциалом и отмирают. В работе [7] установлена высокая ($R = -0.71$) отрицательная линейная зависимость между первичной продукцией и долей фео “а”, что позволяет рассматривать низкую долю этого пигмента в качестве сигнала о высоком продукционном потенциале сообщества фитопланктона.

Кажущееся потребление кислорода (apparent oxygen utilization, AOU) представляют собой результирующую продукционных и деструкционных процессов [35]. Таким образом, отрицательные величины AOU, демонстрирующие преобладание продукционных процессов над деструкционными, косвенным образом могут служить показателем физиологической активности микрофитов.

Сезонная динамика РОУ в Черном море очень слабо освещена в литературе. Нам известны две работы [17, 36], выполненные в рамках одного проекта, в которых описываются сезонные изменения концентраций РОУ в районе впадения реки Дунай, а также рассматривается влияние речных вод на прибрежную акваторию. В работе [17]

показана высокая временная изменчивость концентрации РОУ в поверхностных водах, в отличие от глубинных вод. Согласно авторам, концентрация РОУ увеличивалась с 210 μM в апреле до 220–230 μM в мае, а летом достигала почти 300 μM . Сведения о временной и пространственной изменчивости РОУ необходимы для оценки экологического и биогеохимического состояния морской среды. РОУ выполняет важную трофическую функцию, являясь основой “микробной петли”. Немаловажное свойство РОУ – это способность выступать в роли комплексообразователя. Большая часть микроэлементов (Fe, Cu, Zn и т. д.) присутствует в природных водах в виде комплексов с органическими лигандами [41]. Из этого вытекает транспортная роль РОУ, которая определяется переносом микроэлементов в водной среде. Не стоит забывать, что количественное преобладание органического вещества над кислородом приводит к условиям кислорододефицита в природных акваториях. Поэтому изучение временной и пространственной динамики органического вещества в различных районах является важным аспектом экологического мониторинга Черного моря.

В данной работе продемонстрированы сезонная динамика РОУ, хл “а”, фео “а”, а также AOU в северо-восточной части Черного моря и связь РОУ с исследуемыми параметрами. Цель настоящей работы – выяснить, какой фактор в большей степени может влиять на содержание РОУ: биомасса (в единицах хл “а”) или физиологическая активность фитопланктона (величина фео “а”).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Район исследования. Исследования проводились в северо-восточной части Черного моря на траверзе Голубой бухты в районе Геленджика. Отбор проб морской воды осуществлялся с борта МНИС “Ашамба” 4 апреля, 25 апреля, 10 мая, 28 мая, 22 июня, 11 июля, 26 июля, 27 августа, 28 сентября, 2 ноября и 26 ноября 2012 г. Пятимильный разрез включал в себя станции на глубинах 10, 25, 50, 80–200 и 500 м (ст. 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно). На ст. 1 отбор проб проводился только с поверхности, на ст. 2 – на горизонтах 0, 10 и 25 м; на ст. 3 – на горизонтах 0, 10, 25, 50 м. На ст. 4 и 5 пробы отбирались с горизонтов 0, 10, 25, 50 м. Расстояние между станциями – 0.5–1 морская миля (рис. 1).

В числе определяемых параметров были: РОУ, хл “а”, рассчитанный с учетом доли фео “а”, кислород и AOU.

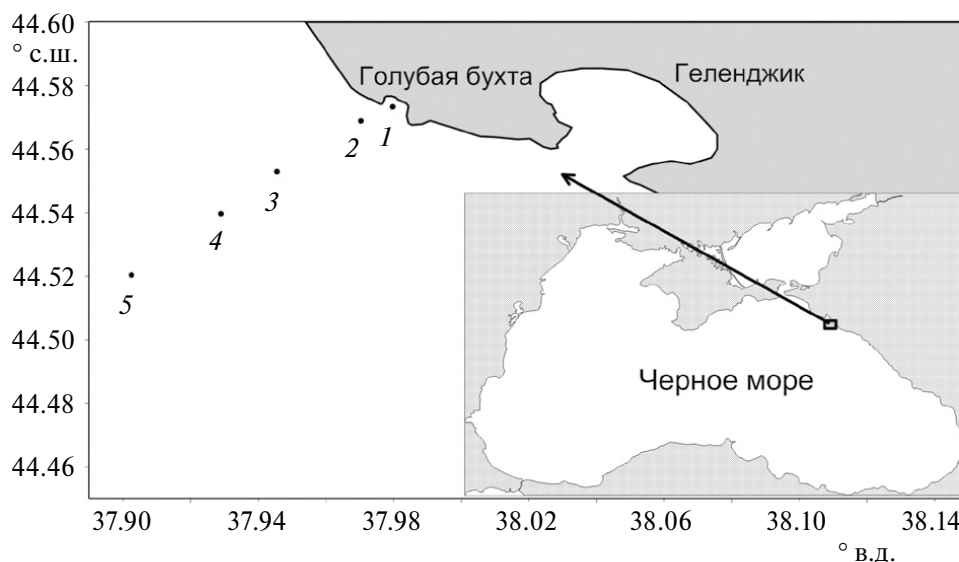


Рис. 1. Станции отбора проб на шельфе и континентальном склоне в районе Голубой бухты, г. Геленджик, 2012 г.

Сезонная динамика рассматриваемых параметров была нарушена наводнением, которое происходило 6–7 июля. Из-за сильных дождей местная малая река Ашамба вышла из берегов [4]. За двое суток выпала пятимесячная норма осадков. Согласно данным метеостанции г. Геленджика, количество осадков составило 326 мм. Рекой было вынесено значительное количество биогенных элементов. Согласно полученным нами данным, во время отбора проб, проведенного 11 июля, концентрация фосфатов в поверхностном слое на ст. 1 составила 35.66 μM . Концентрации нитратов и кремния составляли 50.69 μM и 49.84 μM соответственно. Однако влияние речного выноса на прибрежную экосистему было кратковременным, и на момент последующего выхода судна в море, состоявшегося 26 июля, экстремальных концентраций биогенных элементов обнаружено не было.

Отбор проб, определение гидрохимических параметров и хл “а”. Отбор проб проводили пробоотборным комплексом SBE55 ECO с пятилитровыми батометрами Нискина. Измерение температуры, электропроводности и давления производили при помощи CTD-зонда SBE19. Содержание растворенного кислорода определяли согласно [27]. Расчет величин AOU подробно описан в [6]. Концентрацию хл “а” в морской воде определяли экстрактным флуориметрическим методом [29] с использованием флуориметра МЕГА-25 (МГУ им. М.В. Ломоносова). Пробы воды (0.5 л) были отфильтрованы через стекловолоконистые фильтры Whatman GF/F при разрежении не более 0.3 атм. Фильтры подсушивали и помещали в 90% водный раствор ацетона для

экстракции хл “а”. Пробы выдерживали в темноте 24 часа при температуре 4°C. Флуоресценцию экстрактов определяли до и после подкисления 1М HCl для коррекции концентрации хл “а” с учетом фео “а”. Расчет концентрации хл “а” и фео “а” по данным флуоресценции проводили согласно стандартной методике [13]. Доля фео “а” в общей сумме хл “а” и фео “а” определялась как $[\text{фео “а”}]/(\text{хл “а”} + \text{фео “а”}) \times 100\%$. Флуориметр был откалиброван с использованием аутентичного хлорофиллового стандарта производства Sigma Chemical Co (США).

Определение РОУ. Растворенный органический углерод определялся методом высокотемпературного каталитического окисления [38] на анализаторе углерода Vario TOC Cube (Elementar, Германия), оборудованном автосамплером и системой очистки воздуха от влаги и углекислого газа. Рутинные измерения и построение калибровочной кривой проводились согласно руководству пользователя, предоставленного производителем. Стандартные растворы для калибровочных кривых готовились с использованием аутентичных реактивов фирмы Elementar — фталата калия ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) и карбоната натрия (Na_2CO_3). Пробы на растворенный органический углерод отбирались в стеклянную посуду. Чтобы отделить растворенную часть органического вещества от взвешенной, пробы фильтровали посредством стекловолоконистых фильтров Whatman GF/F. Фильтры были предварительно прокалены в муфельной печи при температуре 450°C на протяжении 6 ч. Полученный фильтрат переливался в стеклянные емкости и подкислялся концентрированной соляной кислотой до

$pH \leq 2$ (на 100 мл пробы — 1 мл концентрированной соляной кислоты). Непосредственно перед анализом профильтрованные пробы продувались аргоном для удаления неорганического углерода (в течение 10 мин каждая проба).

В подавляющем большинстве случаев, определяя концентрацию РОУ, аналитики анализируют пробы как NPOC (nonpurgeable organic carbon — органический углерод, который остается в пробе после подкисления и продувки). Поскольку щелочность черноморской воды существенно выше океанической и в значительной степени изменяется с глубиной, нужно доподлинно знать, перешел ли весь неорганический углерод в форму двуокси углерода. Для этого был выбран режим анализатора ТИС/ТС, при котором РОУ определяется как разница между количеством всего углерода в пробе и его неорганической частью. Часть пробы объемом 800 мкл отбирается автосамплером из виалы (сосуда для автосамплера) в шприц-дозатор, откуда одна аликвота объемом 400 мл дозируется в барботер (асидификатор), а другая, такого же объема, — непосредственно в реактор. В барботер также предварительно впрыскивается 2 мл 0.8% соляной кислоты. Полученная смесь продувается освобожденным от влаги и CO_2 воздухом (газом-носителем). Выделившийся углекислый газ (при условии, что предварительная внешняя асидификация и продувка аргоном были не вполне эффективны), поступает в ИК-детектор в токе синтетического газа-носителя, где фиксируется количество выделенного в процессе реакции CO_2 . Исходя из этой величины, интегрируется пик растворенного неорганического углерода. Если подготовка проб выполнена тщательно, то концентрация растворенного неорганического углерода равна нулю.

Вторая часть аликвоты, поступившая непосредственно в реактор, сжигается при температуре $850^\circ C$ на платиновом катализаторе в токе газа-носителя. Газ-носитель переносит продукты сжигания в блок разделения, где происходят процессы связывания галогенов, отделение воды и осушка измеряемого газа. Далее очищенный от влаги и галогенов газ поступает в ИК-детектор, на основе чего интегрируется пик общего углерода. Концентрация органического углерода определяется как разница между концентрациями общего углерода и неорганического углерода:

$$OC = TC - IC, \quad (1)$$

где OC — органический углерод (organic carbon); TC — общий углерод (total carbon); IC — неорганический углерод (inorganic carbon).

Все данные были получены в четырех параллелях для каждой пробы РОУ для исключения случайных артефактов.

Статистические расчеты проводили с использованием программы Statistica 12 (StatSoft Inc., США). Ранговая корреляция Спирмена была применена для изучения взаимосвязей между переменными, если массив данных состоял из $n \leq 55$. При $n > 55$ рассчитывалась корреляция Пирсона.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Температура

Динамика распределения температуры показана на примере ст. 3 (рис. 2а) и подробно описана в работе [6]. В целом тенденция сезонных изменений рассматриваемых параметров была схожа на всех станциях. Поэтому в качестве графического примера авторы решили продемонстрировать сезонную изменчивость на ст. 3, достаточно удаленной как от берега, так и от влияния Основного черноморского течения (ОЧТ). Верхний квазиоднородный слой (ВКС), определяемый по градиенту плотности [6], начал формироваться в конце апреля и, с некоторыми колебаниями, увеличивался по толщине вплоть до ноября. Минимальная толщина ВКС (3–4 м) наблюдалась 10 мая, максимальная (35 м) — в середине ноября. Толщина термоклина в 2012 г. в среднем составляла около 11 м. Термоклин появился вместе с ВКС в конце апреля и просуществовал весь период наблюдений. Минимальная температура в верхних 50 м за период наблюдений составила $6.75^\circ C$ (10 мая, ст. 5, горизонт 50 м), максимальная — $27.23^\circ C$ (26 июля, ст. 5, поверхность).

3.2. Растворенный органический углерод и хлорофил а

В течение года концентрации РОУ в верхнем 50-метровом слое варьировала от 165 до $347 \mu M$ (рис. 2б). Концентрация хл “а” за весь период исследования изменялась в пределах от 0.01 до 1.39 мкг/л (рис. 2в). Максимальные концентрации РОУ и хл “а” были отмечены в начале апреля и конце июня. Четвертого апреля содержание РОУ было самым высоким за весь период исследования и достигло величины $347 \mu M$ на горизонте 10 м на ст. 5. Концентрация хл “а” также достигла своей максимальной отметки и на горизонте 10 м на ст. 3 составила 1.39 мкг/л . При этом обилие фитопланктона, согласно данным по хл “а”, увеличивалось по мере приближения к берегу, а содержание РОУ, напротив, увеличивалось на отдаленных от берега станциях. Исключение

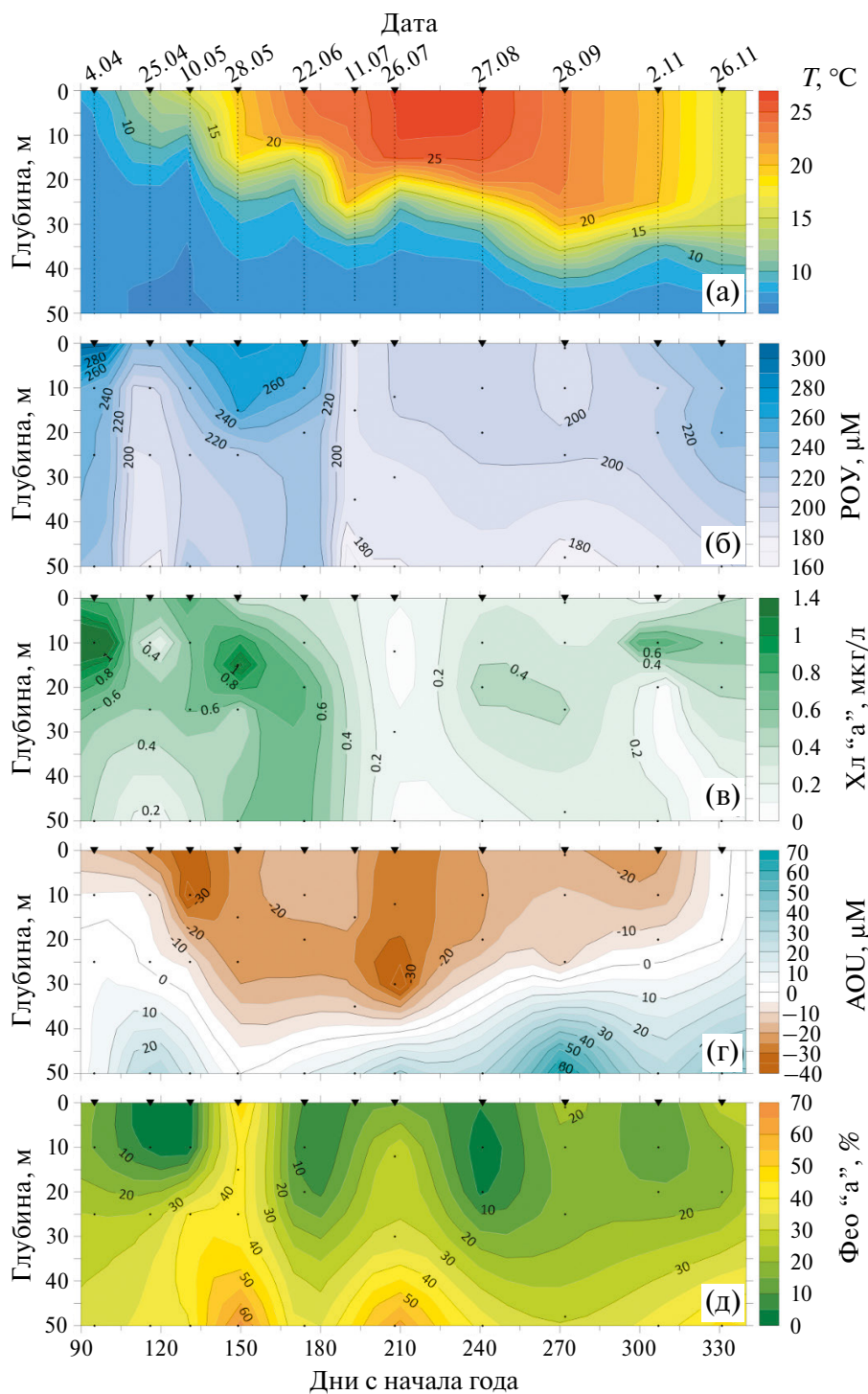


Рис. 2. Сезонная изменчивость: а – температуры морской воды (T); б – РОУ; в – хл “а”; г – АОУ; д – фео “а” на ст. 3.

составила ст. 1, где концентрация РОУ на поверхности составила 314 μM . Во время следующего однодневного рейса, состоявшегося 25 апреля, наблюдался спад цветения по сравнению с предыдущим, и максимальное содержание хл “а” на разрезе не превышало 0.6 мкг/кг, а минимум составил 0.01 мкг/л. Концентрация РОУ в это же время изменялась от 177 до 234 μM .

Увеличение содержания РОУ и хл “а” происходило в период формирования термоклина с начала мая по конец июня, и рост содержания РОУ немного отставал по времени от увеличения концентраций хл “а”. Максимальная концентрация хл “а” за этот период была отмечена 28 мая (до 1.20 мкг/л), а максимальное содержание РОУ – 22 июня (до 283 μM). Уменьшение величин

РОУ и хл “а” последовало сразу после наводнения, происшедшего 6 июля. Содержание РОУ 11 июля не было выше 217 μM , а на ст. 3 в придонном слое концентрация РОУ достигла своих минимальных величин за исследуемый период в 50-метровом слое и составила 165 μM . Однако, несмотря на значительный объем материкового выноса, после наводнения не последовало вспышки “цветения”. Во время отбора проб, состоявшегося 26 июля, содержание хл “а” в верхних 50 м на ст. 3, 4, 5 не поднималось выше 0.1 мкг/л. Только на более близких к берегу станциях (т.е. тех, которые наибольшее время были подвержены аномально мощному для этого сезона речному выносу) были обнаружены высокие значения хл “а”.

В поверхностном слое (рис. 3) на ст. 1 концентрация хл “а” составила 0.50 мкг/л, а в придонном слое на ст. 2 — 0.92 мкг/л. Постепенное увеличение концентраций РОУ и хл “а” было отмечено с конца сентября по конец ноября. В осенний период максимальное содержание РОУ было обнаружено 26 ноября в поверхностном слое на ст. 2 (244 μM), а максимальная величина хл “а” — 2 ноября на горизонте 20 м на ст. 5 (0.76 мкг/л). Та-

ким образом, сезонная динамика как РОУ, так и хл “а” носила “волнообразный” характер, заключающийся в чередовании периодов с низким и высоким содержанием хл “а” и растворенного органического вещества.

Необходимо отметить отсутствие взаимосвязи между распределениями РОУ и хл “а” по вертикали в водном столбе (рис. 4). Чаще всего максимальные концентрации РОУ обнаруживаются на поверхности, в то время как максимумы хл “а” большей частью привязаны к глубинам 10–25 м.

Самые высокие концентрации РОУ и хл “а” от весны и до конца лета наблюдались на прибрежных станциях (ст. 1 и 2). При этом такая же тенденция сохранилась для РОУ и в осенний период, что, по-видимому, может быть связано со значительной долей растворенного органического вещества, продуцируемой макрофитами. Концентрации хл “а”, напротив, возросли на удаленных от берега ст. 4 и 5 в течение осеннего сезона. Это может быть объяснено осенним перемешиванием водных масс, что приводит к подъему вод, богатых биогенными элементами, которые в свою очередь стимулируют развитие одноклеточных водорослей.

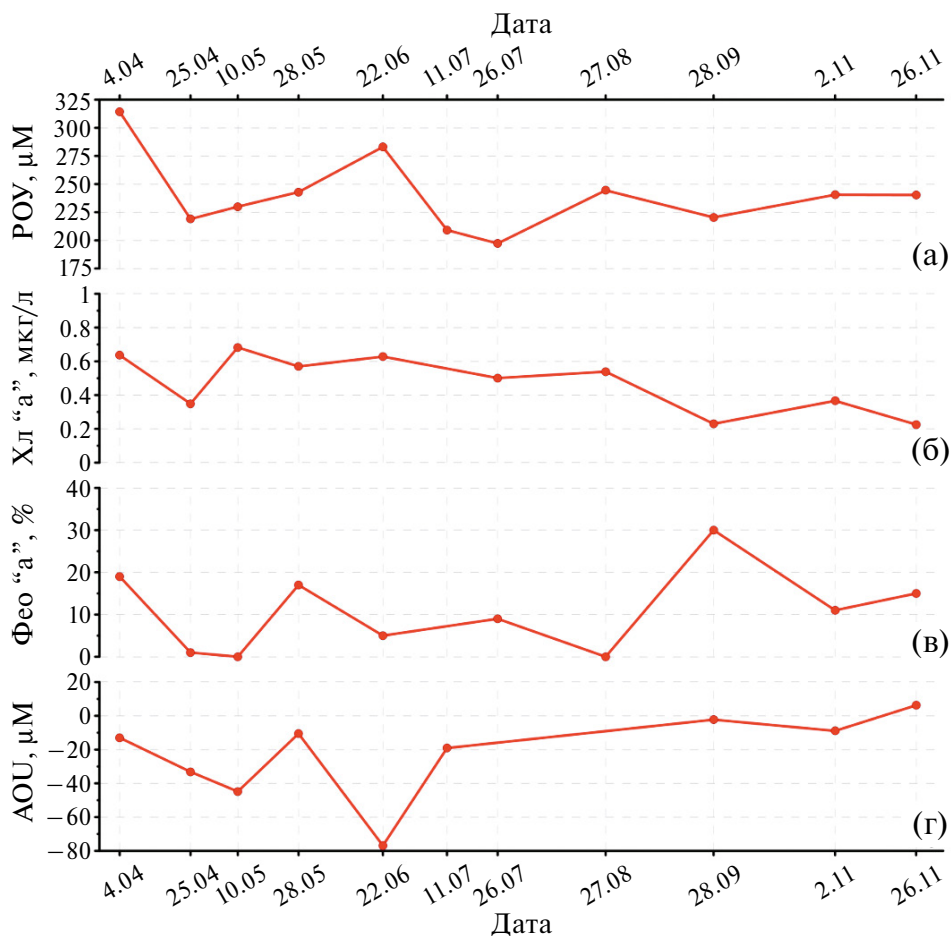


Рис. 3. Сезонная динамика: а — РОУ; б — хл “а”; в — фео “а”; г — АОУ (ст. 1, поверхность).

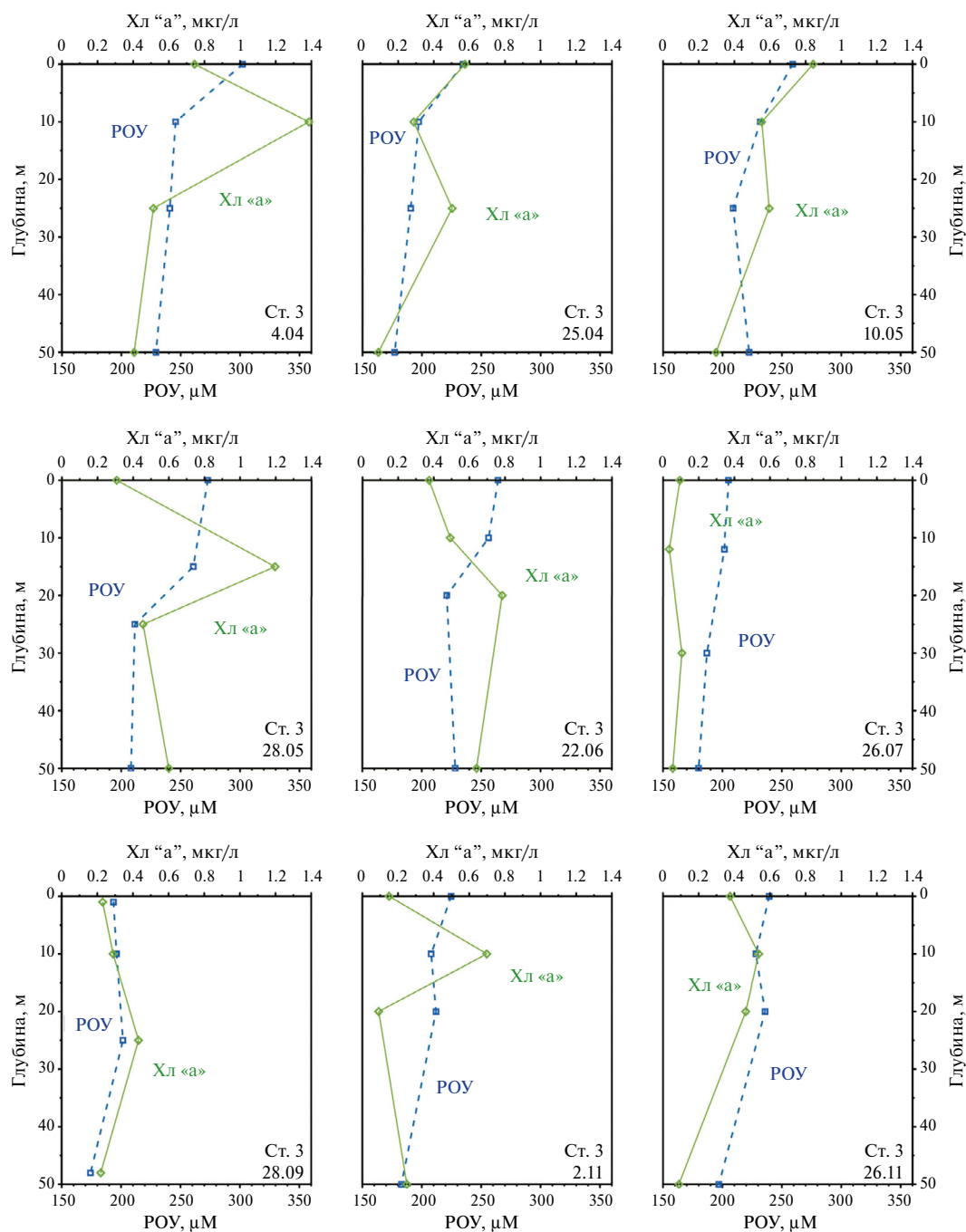


Рис. 4. Вертикальное распределение PO_4 и хл «а» на ст. 3.

3.3. Кислород и кажущееся потребление кислорода (AOU)

Подробное описание временного и пространственного распределения кислорода и AOU представлено в работе [6]. В течение года величины кислорода и AOU варьировали в верхнем 50-метровом слое соответственно от 240 μM до 351 μM и от (–76.9) до 69.6 μM соответственно (рис. 2г). Сезонная динамика кислорода и AOU имела несхожие тренды, поскольку определяющим фактором сезонной динамики кислорода в большей сте-

пени выступала температура, нежели продукционно-деструкционные процессы. Согласно распределению AOU, слой, в котором преобладают продукционные процессы над деструкционными, располагается в верхних 0–30 м. Заглубление этого слоя в весенне-летний период происходит по мере формирования термоклина. Осенью в период разрушения термоклина и сокращения светового дня вклад продукционных процессов в величину AOU снижается. В конце ноября в верхнем 20 м слое среднее значение AOU составило около 0 μM .

Больше всего кислорода в течение года наблюдалось на самой близкой к берегу ст. 1. На этой же станции были отмечены минимальные величины АОУ.

3.4. Доля феофитина а в общей сумме хлорофилла а и феофитина а

За представленный период исследования в верхнем 50-метровом слое доля фео “а” изменялась от 0 до 69% (рис. 2д). Доля фео “а” закономерно увеличивалась с глубиной (все максимумы были зафиксированы на горизонте 50 м). Среднее значение доли фео “а” по всему массиву данных в верхнем 50-метровом слое составило 20.5%, что в целом свидетельствует о высоком продукционном потенциале фитопланктона исследуемой акватории на протяжении всего периода представленных натурных наблюдений. В большинстве случаев доля фео “а” росла по мере удаления от берега. Минимальная доля фео “а” наблюдалась в приповерхностных горизонтах (0 и 10 м) и прибрежных станциях (ст. 1 и 2 соответственно).

Сезонная динамика доли фео “а” носила волнообразный характер. Весной относительно высокая доля фео “а” наблюдалась 4 апреля и 28 мая (до 69% при средних значениях 25.5% и 28.4% соответственно). Снижение доли фео “а” наблюдалась весной 25 апреля и 10 мая (до 0% при средних значениях 12.4% и 18.3% соответственно). Летом более высокая доля фео “а” была отмечена 26 июля (до 64% при среднем значении 31.6%). Более низкая доля фео “а” была характерна 22 июня и 27 августа (до 0% при средних значениях 12.5% и 9.5% соответственно). Осенью более высокие значения фео “а” были отмечены 28 сентября и 26 ноября (до 49% при средних значениях 24.6% и 23.3% соответственно). Более низкая доля фео “а” наблюдалась 2 ноября (до 3% при средних значениях 16.5%). Максимальная доля фео “а”, наблюдавшаяся за весь период исследования (69%), была отмечена 28 мая (ст. 3, горизонт 50 м). Для доли фео “а”, так же, как и для АОУ, было характерно заглубление низких величин вместе с формированием термоклина.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Особенности сезонной изменчивости растворенного органического углерода, хлорофилла а, АОУ и доли феофитина

Как отмечалось ранее, 4 апреля были зафиксированы самые высокие концентрации РОУ и хл “а”. При этом в начале апреля полностью отсутствует стратификация в верхних 50 м. Форми-

рование ВКС и термоклина происходит в период с конца апреля по июнь. Таким образом, наличие стратификации не является обязательным условием развития черноморского фитопланктона в весенний период. Умеренно высокая величина АОУ и доли фео “а” в купе с максимальными концентрациями РОУ и хл “а” позволяют сделать предположение, что 4 апреля был зафиксирован этап деградации “цветения”, при котором развитие лидирующего комплекса в сообществе фитопланктона переходит из стационарной фазы в фазу угасания. В различных работах отмечалось, что чаще всего максимальное количество растворенного органического вещества выделяется одноклеточными водорослями при стационарной и терминальной фазах роста [12, 20].

Когда отмирание старых клеток начинает превосходить образование новых, синтез кислорода сокращается, а количество взвешенного и растворенного органического углерода еще по-прежнему велико. В таком случае может наблюдаться рост АОУ, поскольку деструкция органического вещества начинает протекать более интенсивно, чем его продукция. Также, исходя из данных АОУ и доли фео “а”, 25 апреля можно предположить начало нового периода развития сообщества фитопланктона, который, по данным РОУ и хл “а”, мог продлиться до конца июня. Низкие величины РОУ, хл “а”, АОУ и доли фео “а” могут свидетельствовать об экспоненциальной фазе развития доминирующей группы в сообществе фитопланктона. Экспоненциальная фаза роста характеризуется быстрым увеличением биомассы и малым количеством выделяемого в процессе фотосинтеза растворенного органического вещества. В такой период количество новых образующихся клеток значительно превышает количество отмирающих, а значит, выделившийся кислород в меньшей степени расходуется на окисление органического вещества. По мере увеличения биомассы увеличивается количество как взвешенного, так и растворенного органического вещества. Взвешенное вещество накапливается за счет живых и не успевших осесть мертвых клеток, растворенное — как за счет прижизненного естественного выделения органического вещества клетками фитопланктона, так и в результате лизиса мертвых клеток. Большее количество растворенного и взвешенного органического вещества расходует большее количество кислорода на свое окисление. Постепенное увеличение АОУ с июля по ноябрь указывает на расходование кислорода в течение осеннего периода. Потребление кислорода может происходить в результате разложения

полулабильного органического вещества, синтезированного в весенне-летний период фотосинтетической активности [23].

Как отмечалось ранее, больше всего хл “а”, и особенно РОУ, наблюдалось на ближних к берегу станциях (ст. 1 и 2), что может быть обусловлено влиянием материкового стока, богатого биогенными элементами, способствующими развитию фитопланктона. Также на концентрации РОУ значительное влияние может оказывать продукция макрофитобентосных сообществ.

Согласно проведенным исследованиям [11], в изучаемом районе максимальная глубина распространения макрофитов составляет 23–25 м. Посмертное разложение макрофитов приносит в морскую воду прибрежной зоны значительное количество органического вещества. В целом, выделяемое многоклеточными водорослями органическое вещество может составлять от 50 до 200% их годовой продукции. Поэтому влияние макрофитов на химизм прибрежных вод может оказаться выше, чем влияние фитопланктонных сообществ на химизм вод открытого моря [12].

Также причиной увеличения содержания РОУ на прибрежных станциях может служить обилие бактериопланктона. По данным И.В. Мошаровой и А.Ф. Сажина (2007), работавших на этом же полигоне в 2005 г., наибольшие значения численности биомассы бактерий практически всегда отмечаются на прибрежных станциях, и по мере удаления от берега наблюдается снижение содержания бактериопланктона. Несмотря на то, что большая часть этих бактерий относится к гетеротрофным формам, их положительный вклад во фракцию РОУ может быть весьма значительным, поскольку существенная часть бактериопланктона проходит при фильтрации через GF/F-фильтры, а значит, операционно расценивается как растворенное вещество.

4.2. Связь растворенного органического углерода и хлорофилла а

В подавляющем большинстве случаев РОУ и хл “а” имели несхожее вертикальное распределение в водном столбе (рис. 4). Чаще всего максимальные концентрации РОУ обнаруживались на поверхности, в то время как максимумы хл “а” большей частью были привязаны к горизонтам 10–25 м, т.е. к слою максимального скопления фитопланктона. Во-первых, необходимо отметить, что пробы с поверхности отбирались пластиковым ведром, поэтому не исключено влияние поверхностного микрослоя на концентрацию

РОУ. Концентрация органического углерода в поверхностной пленке толщиной 3.0 мм может достигать 3×10^5 мг/л [2]. Во-вторых, максимальная интенсивность фотосинтеза чаще всего наблюдается на глубине 5–7 м от поверхности [1, 37]. Согласно [37], именно на этой глубине расположен слой оптимальной освещенности. Выше этого слоя фотосинтез фитопланктона угнетается избыточной освещенностью, ниже — недостатком света. Благоприятные световые условия способствуют интенсивному протеканию фотосинтеза. Таким образом, даже небольшая часть биомассы водорослей, обитающая в слое оптимальной освещенности, может продуцировать количество органического вещества, соизмеримое с синтезируемым в термоклизе, где обычно сосредоточена основная часть биомассы фитопланктона.

Еще одна причина расхождения в вертикальных распределениях РОУ и хл “а” кроется непосредственно в физической природе экскретируемого фитопланктоном органического вещества. Полисахариды являются важнейшим компонентом внеклеточных выделений водорослей [12]. Ввиду своего большого молекулярного веса, полисахариды большей частью составляют коллоидную фракцию РОУ. Особая роль в выделении полисахаридов в окружающую среду принадлежит диатомовым водорослям благодаря их способности экскретировать значительные количества полисахаридов на протяжении всех фаз их развития. В результате коагуляции полисахаридов образуются прозрачные экзополлимерные частицы (transparent exopolymer particles, ТЕР) [33]. ТЕР являются наиболее распространенными гелеобразными частицами, в изобилии находящимися в океанах [34]. Большое их количество и клейкость усиливают связывание твердых, неклеящих частиц и таким образом увеличивают скорость их седиментации [24, 39]. Из-за высокого содержания органического углерода в ТЕР такие тонущие скопления способствуют экспорту углерода в глубинные слои и играют значительную роль в его биогеохимическом цикле. Однако результаты исследований позволяют говорить о том, что ТЕР, образующиеся в слое скопления одноклеточных водорослей, способны всплывать на поверхность, и более того, увлекать за собой прикрепленные к ним твердые частицы [14, 25]. Проведенные лабораторные эксперименты [14] показали, что свободные от твердых частиц ТЕР всплывают и аккумулируются в поверхностном слое колонны-отстойника со средней скоростью 1.6×10^{-4} см/с. Измеренная плотность ТЕР варьирует от 0.70 до 0.84 г/см³. Также

экспериментальным путем было установлено, что ТЕР способны транспортировать в поверхностный слой латексные сферы диаметром 45.6 и 1.82 $\mu\text{м}$ и плотностью 1.05 г/см^3 . Благодаря этим свойствам ТЕР поверхностный микрослой ими так сильно обогащен [42]. Плотность и относительные пропорции ТЕР, твердых частиц и промежуточной воды внутри скоплений определяют скорость их всплытия или погружения. Большое по сравнению с твердыми частицами количество ТЕР замедляет погружение скоплений, продлевая их время существования на поверхности океана. Таким образом, значительная часть органического вещества, синтезируемого фитопланктонными сообществами, представляет собой неоднородную массу, распространяющуюся в той или иной степени по всему водному столбу. При этом ее свободная поверхностно-активная составляющая будет стремиться к поверхности.

Разные тенденции вертикального распределения РОУ и хл “а” приводят к отсутствию су-

щественной статистической взаимосвязи между этими параметрами как таковыми. Коэффициент корреляции, рассчитанный по Пирсону, между концентрациями РОУ и хл “а” во всем массиве данных составил $R = 0.44$ при $n = 155$ (“умеренная” корреляция ($R = 0.3–0.5$) по шкале Чеддока) [18]. Тем не менее, несмотря на различия в вертикальном распределении, тренды сезонной динамики у РОУ и хл “а” были весьма схожи (рис. 2б, в). Ранее отмечалось, что органическое вещество, являющееся продуктом жизнедеятельности фитопланктона, способно как оседать, так и подниматься к поверхности. Поэтому логично было сравнить между собой динамику средневзвешенных величин РОУ и хл “а” в водном столбе. При построении распределения по времени средневзвешенных концентраций РОУ и хл “а” наблюдалась прямая зависимость (табл. 1–2, рис. 5). Статистический анализ средневзвешенных концентраций всего массива данных показал значимую взаимосвязь между динамикой РОУ

Таблица 1. Коэффициенты корреляции между средневзвешенными в столбе воды концентрациями РОУ и отдельными измеряемыми параметрами за весь период исследования по всему массиву данных

Пара переменных	Объем выборки n	Коэффициент корреляции по Спирмену R	p -критерий
РОУ и хл “а”	49	0.59	< 0.0001
РОУ и фео “а”	49	–0.17	0.2338
РОУ и АОУ	53	–0.10	0.4688

Таблица 2. Коэффициенты корреляции между средневзвешенными в столбе воды концентрациями РОУ и отдельными измеряемыми параметрами за весь период исследования на отдельных станциях

№ станции	Пара переменных	Объем выборки n	Коэффициент корреляции по Спирмену R	p -критерий
1	РОУ и хл “а”	10	0.53	0.1160
	РОУ и фео “а”	10	0.12	0.7507
	РОУ и АОУ	9	–0.02	0.9661
2	РОУ и хл “а”	10	0.53	0.1173
	РОУ и фео “а”	10	–0.26	0.4671
	РОУ и АОУ	11	0.20	0.5554
3	РОУ и хл “а”	10	0.85	0.0016
	РОУ и фео “а”	10	0.33	0.3466
	РОУ и АОУ	11	–0.15	0.6500
4	РОУ и хл “а”	9	0.62	0.0769
	РОУ и фео “а”	9	0.15	0.7001
	РОУ и АОУ	11	0.39	0.2345
5	РОУ и хл “а”	10	0.53	0.1173
	РОУ и фео “а”	10	0.28	0.4250
	РОУ и АОУ	11	–0.15	0.6696

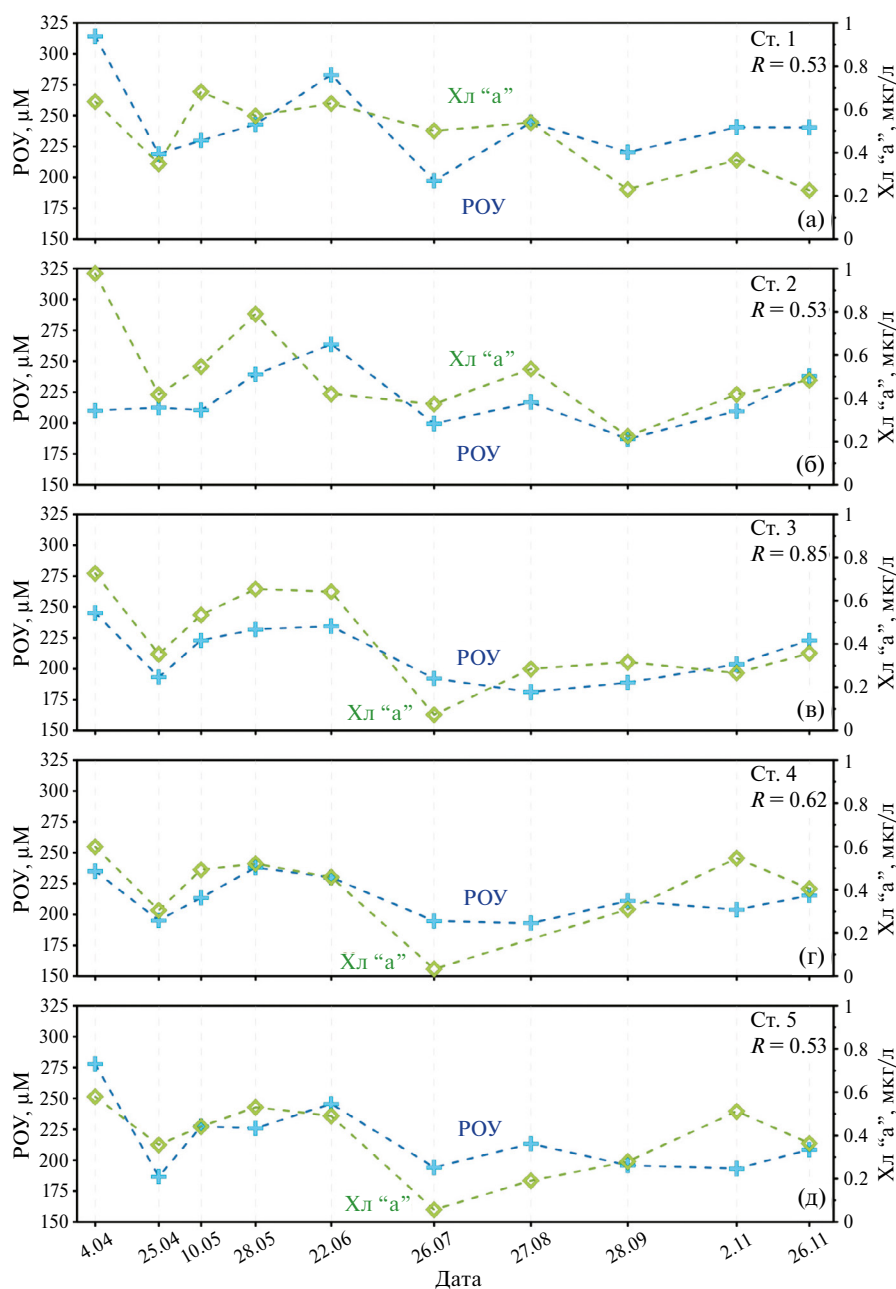


Рис. 5. Сезонная динамика средневзвешенных концентраций РОУ и хл “а” в верхнем 50-метровом слое по станциям: а – Ст. 1; б – Ст. 2; в – Ст. 3; г – Ст. 4; д – Ст. 5.

и хл “а”. Коэффициент корреляции, рассчитанный по Спирмену, составил $R = 0.59$ при $n = 49$ (“заметная” корреляция ($R = 0.5–0.7$) по шкале Чеддока) [18] (табл. 1). Также был проведен анализ сезонной динамики средневзвешенных концентраций РОУ и хл “а” на отдельных станциях (табл. 2, рис. 4). Из рис. 5 и табл. 1 видно, что более сильные зависимости характерны для отдаленных от берега ст. 3, 4. Более слабая взаимосвязь между средневзвешенными в столбе воды величинами хл “а” и РОУ была получена на ст. 1, 2, 5. Ст. 2 находится примерно в 1 км от берега

за пределами бухты. По данным ADCP, для этой глубины характерно наличие разнонаправленных течений в верхнем и нижнем слое [3]. Подобный гидрологический режим может служить причиной ослабленной связи между хл “а” и РОУ. Также невысокая зависимость между хл “а” и РОУ, наблюдавшаяся на ст. 1 и 2, может быть связана с продукцией многоклеточных водорослей и влиянием берега, значительно уменьшающим вклад экскреции фитопланктона в пул РОУ. Ст. 3 находится в акватории с самым спокойным гидрологическим режимом [3]. По мере удаления

от берега на ст. 4 и 5 увеличивается влияние основного черноморского течения, что может служить причиной ослабления связи между РОУ и хл “а”.

Отдельно следует отметить, что существенной связи между временной динамикой РОУ и АОУ, а также РОУ и фео “а” обнаружено не было.

Поскольку хл “а” служит интегральной характеристикой биомассы микроводорослей, можно предположить, что сезонная изменчивость РОУ в большей степени зависит от биомассы автотрофного фитопланктона, чем от его физиологической активности (фео “а”, АОУ), и зависимость эта слабеет в результате влияния гидрологического фактора и вклада иных источников в пул РОУ.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа массива данных, собранных в течение восьми месяцев в одном и том же районе, было показано, что существует прямая зависимость между содержанием растворенного органического углерода и концентрацией хлорофилла *a*, что может свидетельствовать о том, что сезонная изменчивость растворенного органического углерода напрямую зависит от биомассы автотрофного фитопланктона. Пространственная и временная изменчивость РОУ не связана с такими показателями, как АОУ и доля фео “а” (потенциальная активность фитопланктона).

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках государственного задания ИО РАН № FMWE-2024-0016 “Разномасштабные гидрофизические процессы в Мировом океане и его пограничных слоях: их исследование методами оперативной океанографии, судовых наблюдений, дистанционного зондирования, теоретического, численного и лабораторного моделирования”.

Соблюдение этических стандартов. В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ведерников В.И., Демидов А.Б. Вертикальное распределение первичной продукции и хлорофилла в различные сезоны в глубоководных районах Черного моря // *Океанология*. 1997. Т. 37. № 3. С. 414–423.
2. Емельянов Е.М. Барьерные зоны в океане. Осадки и рудообразование, геоэкология. Калининград: Янтарный сказ, 1998. 416 с.
3. Зацепин А.Г., Пиотух В.Б., Корж А.О. и др. Изменчивость поля течений в прибрежной зоне Черного моря по измерениям донной станции ADCP // *Океанология*. 2012. Т. 52. № 5. С. 629–642.
4. Зацепин, А.Г., Островский А.Г., Кременецкий В.В. и др. О природе короткопериодных колебаний основного черноморского пикноклина, субмезомасштабных вихрях и реакции морской среды на катастрофический ливень 2012 г. // *Океанология*. 2013. Т. 49. № 6. С. 717–732.
5. Кобак К.И. Биотические компоненты углеродного цикла. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 248 с.
6. Костылева А.В., Мошаров С.А., Подымов О.И. Исследования сезонной динамики кислорода, кажущегося потребления кислорода и хлорофилла *a* в северо-восточной части Черного моря в 2012 году // *Океанология*. 2022. Т. 62. № 5. С. 715–725.
7. Мошаров С.А., Демидов А.Б., Симакова У.В. Особенности процессов первичного продуцирования в Карском море в конце вегетационного периода // *Океанология*. 2016. Т. 56. № 1. С. 90–100.
8. Мошаров С.А., Сергеева В.М. Оценка функционального состояния морского фитопланктона по флуоресцентным показателям и соотношению концентраций феофитина и хлорофилла *a* // *Вопросы современной альгологии*. 2018. № 1. С. 10–16.
9. Мошарова И.В., Сажин А.Ф. Бактериопланктон северо-восточной части Черного моря в летний и осенний периоды 2005 г. // *Океанология*. 2007. Т. 47. № 5. С. 720–728.
10. Сиделев С.И., Бабаназарова О.В. Анализ связей пигментных и структурных характеристик фитопланктона высокоэвтрофного озера // *Журн. Сиб. фед. Ун-та. Биология*. 2008. Т. 1. № 2. С. 162–177.
11. Симакова У.В. Влияние рельефа дна на сообщества цистозиры Северокавказского побережья Черного моря // *Океанология*. Т. 49. № 5. 2009. С. 672–680.
12. Хайлов К.М. Экологический метаболизм в море. Киев: Наукова Думка, 1971. 252 с.
13. Arar E.J., Collins G.B. U.S. Environmental Protection Agency method 445.0 In Vitro Determination of Chlorophyll *a* and Pheophytin *a* in Marine and Freshwater Algae by Fluorescence, revision 1.2 // *Cincinnati, Ohio, U.S. Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development*. 1997. P. 1–22.
14. Azetsu-Scott K., Passow U. Ascending marine particles significance of transparent exopolymer particles (TEP) in the upper ocean // *Limnology and Oceanography*. 2004. V. 49. P. 741–748.
15. Cadee G.C. Particulate and dissolved organic carbon and chlorophyll *a* in the Zaire River, estuary and plume // *Neth.s J. of Sea Research*. 1984. V. 17. P. 426–440.
16. Carlson C.A., Ducklow H.W. Dissolved organic carbon in the upper ocean of the central equatorial Pacific Ocean, 1992: Daily and finescale vertical

- variations // *Deep-Sea Research II*. 1995. V. 42. № 23. P. 639–656.
17. *Cauwet G., Hansell D.A., Carlson C.A. et al.* DOM in the coastal zone // *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. San Diego: Academic Press. 2002. P. 579–609.
18. *Chaddock R.E.* Principles and Methods of Statistics, 1st ed. Boston: Houghton Mifflin Company, 1925.
19. *Chen W., Wangersky P.J.* High-temperature combustion analysis of dissolved organic carbon produced in phytoplankton cultures // *Marine Chemistry*. 1993. V. 41. P. 167–171.
20. *Chen W., Wangersky P.J.* Production of dissolved organic carbon in phytoplankton cultures as measured by high-temperature catalytic oxidation and ultraviolet photo-oxidation methods // *J. of Plankton Research*. 1996. V. 18. № 7. P. 1201–1211.
21. *Dagg M.J., Bianchi T., McKee B. et al.* Fates of dissolved and particulate materials from the Mississippi river immediately after discharge into the northern Gulf of Mexico, USA, during a period of low wind stress // *Continental Shelf Research*. 2008. V. 28. P. 1443–1450.
22. *Doval M.D., Perez F.F., Berdalet E.* Dissolved and particulate organic carbon and nitrogen in the North-western Mediterranean // *Deep-Sea Research I*. 1999. V. 46. P. 511–527.
23. *Ducklow H.W., Hansell D.A., Morgan J.A.* Dissolved organic carbon and nitrogen in the Western Black Sea // *Marine Chemistry*. 2007. V. 105. P. 140–150.
24. *Engel A.* Distribution of transparent exopolymer particles (TEP) in the northeast Atlantic Ocean and their potential significance for aggregation processes // *Deep Sea Research I*. 2004. V. 51. P. 83–92.
25. *Engel A., Schartau M.* Influence of transparent exopolymer particles (TEP) on sinking velocity of *Nitzschia closterium* aggregates // *Marine Ecology Progress Series*. 1999. V. 182. P. 69–76.
26. *Fogg G.E., Boalch G.T.* Extracellular products in pure cultures of a brown alga // *Nature*. 1958. V. 181. № 4611. P. 789–790.
27. *Grasshoff K., Kremling K., Ehrhardt M.* Methods of seawater analysis, 3rd ed. New York: Wiley-VCH, 1999.
28. *Happ G., Gosselink J.G., Day J.W. Jr.* The Seasonal Distribution of Organic Carbon in a Louisiana Estuary // *Estuarine and Coastal Marine Science*. 1977. V. 5. P. 695–705.
29. *Holm-Hansen O., Riemann B.* Chlorophyll-a determination: Improvements in methodology // *Oikos*. 1978. V. 30. P. 438–447.
30. *Jones R.F.* Extracellular Mucilage of the Red Alga *Porphyridium cruentum* // *J. of Cell. and Comp. Physiol*. 1962. V. 60. P. 61–64.
31. *Legendre L., Michaud J.* Chlorophyll a to estimate the particulate organic carbon available as food to large zooplankton in the euphotic zone of oceans // *J. of Plankton Research*. 1999. V. 21. № 11. P. 2067–2083.
32. *Mykkestad S.M., Holm-Hansen O., Varum K.M. et al.* Rate of release of extracellular amino acids and carbohydrates from the marine diatom *Chaetoceros affinis* // *J. of Plankton Research*. 1989. V. 11. P. 763–773.
33. *Passow U.* Formation of transparent exopolymer particles, TEP, from dissolved precursor material // *Marine Ecology Progress Series*. 2000. V. 192. P. 1–11.
34. *Passow U.* Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments // *Progress in Oceanography*. 2002. V. 55. P. 287–333.
35. *Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A.* The influence of organisms on the composition of seawater. New York: Intersc., 1963. V. 2. P. 26–77.
36. *Saliot A., Derieux S., Sadouni N. et al.* Winter and Spring Characterization of Particulate and Dissolved Organic Matter in the Danube–Black Sea Mixing Zone // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2002. № 54. P. 355–367.
37. *Sorokin Y.I.* The Black Sea: Ecology and Oceanography. Leiden: Backhuys Publishers, 2002.
38. *Sugimura Y., Suzuki Y.* A high temperature catalytic oxidation method for non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample // *Marine Chemistry*. 1988. V. 24. P. 105–131.
39. *Thornton D.C.O.* Diatom aggregation in the sea: mechanisms and ecological implications // *European J. of Phycology*. 2002. V. 37. P. 149–161.
40. *Whitton B.A.* Extracellular Products of Blue-Green Algae // *J. gen. Microbiol*. 1963. V. 40. P. 1–11.
41. *White W.M.* Geochemistry. Chichester: Wiley-Blackwell, 2013.
42. *Wurl O., Holmes M.* The gelatinous nature of the sea-surface microlayer // *Marine Chemistry*. 2008. Vol. 110. P. 89–97.

SEASONAL VARIABILITY OF DISSOLVED ORGANIC CARBON IN THE NORTH-EASTERN BLACK SEA

A. V. Kostyleva^{a, *}, S. A. Mosharov^a, D. I. Migali^a

^a *Shirshov Institute of Oceanology, Moscow, Russia*

^{*} *e-mail: ventis-ire@yandex*

The paper examines and discusses the seasonal and spatial variability of dissolved organic carbon (DOC), apparent oxygen utilization (AOU), chlorophyll-a (Chl "a"), and the proportion of pheophytin in the sum of chlorophyll-a and pheophytin-a (Pheo "a") along a 5-mile transect opposite Golubaya Bay at stations with depths of 10, 25, 50, 100 and 500 m (Gelendzhik, northeastern Black Sea). Sampling was carried out in 2012 from April to November inclusive with a frequency of 1–2 times per month. Statistical analysis of the weight-average concentrations of DOC and Chl "a" calculated for the entire data set demonstrated a relationship between the seasonal dynamics of DOC and Chl "a". The Spearman correlation coefficient was $R = 0.59$ with $n = 49$. Analysis of the seasonal dynamics of the weight-average concentrations of DOC and Chl "a" at individual stations showed the highest relationship between the parameters at the station with a depth of 50 m ($R = 0.85$, $n = 10$), sufficiently remote from both the continental runoff and the influence of the Rim Current. No significant relationship was found between the temporal dynamics of DOC and Pheo "a". Considering that the concentration of Chl "a" is an indirect characteristic of the abundance of active autotrophic phytoplankton, and Pheo "a" is an indicator of the physiological state of microalgae, it can be assumed that the biomass of autotrophic phytoplankton has a greater impact on the dynamics of DOC than its physiological state (activity).

Keywords: Black Sea, seasonal dynamics, dissolved organic carbon, chlorophyll-a, proportion of pheophytin-a